A.S. Dawydow

QUANTENMECHANIK



VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

A. S. DAWYDOW

QUANTEN MECHANIK



VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

A. S. DAWYDOW

QUANTENMECHANIK



VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

A. S. DAWYDOW · QUANTENMECHANIK

HOCHSCHULBÜCHER FÜR PHYSIK
HERAUSGEGEBEN VON ROBERT ROMPE UND ERNST SCHMUTZER
BAND 39

QUANTENMECHANIK

VON

A. S. DAWYDOW



VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN
BERLIN 1967

А. С. Давыдов
Квантовая механика
Государственное издательство физико-математической литературы
Москва 1963

Ins Deutsche übertragen: Dr. Adolf Kühnel
Wissenschaftliche Bearbeitung: Prof. Dr. Gerhard Heber
Verantwortlicher Verlagslektor: Dipl.-Phys. Gertraude Zahn

ES 18 B 1
1. Auflage

Printed in the German Democratic Republic
Lizenz-Nr. 206 • 435/136/67
Schutzumschlag: Hartwig Hoeftmann
Gesamtherstellung: Druckerei Fortschritt Erfurt

VORWORT ZUR DEUTSCHEN AUSGABE

Während der Vorbereitungen zur Übersetzung des vorliegenden Werkes ins Deutsche wurde ich mehrfach gefragt, ob es denn nötig sei, ein weiteres Lehrbuch der Quantenmechanik in deutscher Sprache zu veröffentlichen. Ich konnte damals mit gutem Gewissen zur Antwort geben, daß dies auf jeden Fall gerechtfertigt sei, weil das ausgezeichnete Buch von Dawydow eine Lücke schließen hilft, welche in der deutschsprachigen Lehrbuchliteratur über Quantenmechanik zweifellos bis jetzt existiert hat. Es gab nämlich bisher kein Lehrbuch, welches die Quantenmechanik unter besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse der modernen theoretischen Kernphysik darlegte. Eine solche Spezialisierung ist erforderlich, weil die Quantenmechanik heute ein so umfangreiches Gebiet ist, daß in einem normalen Lehrbuch keinesfalls mehr alle Aspekte der Theorie (geschweige denn alle Anwendungen) dargestellt werden können. Das Besondere des vorliegenden Lehrbuches ist es also, daß es die Quantenmechanik von Anfang an so entwickelt, wie es für die moderne Theorie der Atomkerne (und die moderne Theorie der Elementarteilchen) am günstigsten ist. Konsequenterweise werden auch die konkreten Beispiele entsprechend ausgewählt.

So ist ein Buch entstanden, welches allen in der Kernphysik und Elementarteilchenphysik tätigen Physikern und allen denen, welche sich in dieses Gebiet einarbeiten wollen, wärmstens empfohlen werden kann.

Natürlich wurden für die deutsche Ausgabe alle uns bekannt gewordenen Druckfehler der russischen Ausgabe korrigiert. Für freundliche Hilfe hierbei sei Herrn Prof. Dawydow sehr herzlich gedankt.

Sommer 1967 G. Heber

VORWORT

Dieses Buch entstand aus einem Vorlesungszyklus über Quantenmechanik, den der Autor während mehrerer Jahre für Studenten der physikalischen Fakultät der Moskauer Staatlichen Lomonossow-Universität gelesen hat. Die Vorlesung über Quantenmechanik wird an der physikalischen Fakultät im Anschluß an den Abschnitt Atom- und Kernphysik der allgemeinen Physikvorlesung gehalten. Die allgemeine Vorlesung gibt einen Überblick über die Entstehung der heutigen Vorstellungen von der Struktur des Atoms und des Atomkerns und über die experimentellen Grundlagen der Quantenmechanik. Fragen der historischen Entwicklung der quantenmechanischen Vorstellungen werden daher auch in dem vorliegenden Buch nicht berührt. Der Inhalt des Buches geht jedoch über den der Vorlesung hinaus.

Bei der Abfassung der Quantenmechanik wurde das Hauptgewicht auf die Darstellung der physikalischen Grundlagen und des mathematischen Apparates der Quantentheorie der nichtrelativistischen und der quasirelativistischen (bis zu Gliedern v^2/c^2) Bewegung eines Teilchens in einem äußeren Feld gelegt. Insbesondere wird die Anwendbarkeit der Vorstellung einer vollkommen relativistischen Bewegung eines Teilchens behandelt. Darstellungstheorie, Theorie der kanonischen Transformationen, Streutheorie und Theorie der Übergänge nehmen einen bedeutenden Platz ein. Relativ ausführlich wird auch die Theorie der Systeme aus gleichartigen Bosonen und Fermionen abgehandelt. Einige Paragraphen sind der Molekültheorie, der Theorie der chemischen Bindung und der Festkörpertheorie gewidmet.

Breiten Raum nimmt die Theorie der zweiten Quantisierung als Methode zur Untersuchung von Systemen aus vielen gleichartigen Teilchen ein. Insbesondere werden die Grundgedanken der Theorie der Supraleitung und der Suprafluidität dargelegt. Es wird eine Vorstellung von den Methoden zur Quantisierung des Mesonfeldes, des elektromagnetischen Feldes (ohne Ladungen) und des Elektron-Positron-Feldes vermittelt; die Divergenzen und die Theorie der Renormierungen werden dabei nicht berücksichtigt, da sie in Spezialvorlesungen nach der Quantenmechanik behandelt werden.

Das Buch kann als Einführung in das Studium der Quantenelektrodynamik, der Kerntheorie und der Festkörpertheorie dienen. Zum Lesen des Buches sind Kenntnisse auf dem Gebiet der Mathematik, der klassischen Mechanik und der Elektrodynamik in dem Maße erforderlich, wie sie in den üblichen Vorlesungen an Universitäten vermittelt werden. Zum Nachschlagen findet man am Schluß des Buches mathematische Anhänge über spezielle Funktionen, Matrizen und Gruppentheorie.

Hinweise auf Übersichtsartikel und Originalarbeiten sind in dem Buch hauptsächlich zu dem Zweck angegeben, um dem Leser die Suche nach ausführlicheren

Darstellungen des betreffenden Problems zu erleichtern. Diese Hinweise erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Die im Buch verwendeten Bezeichnungen für die physikalischen Größen und die mathematischen Operationen werden im Text erklärt. Natürlich kann man in einem Buch dieses Umfanges nicht jeder physikalischen Größe eine eigene Bezeichnung zuordnen.

Das Buch ist als Lehrbuch für Studenten und Aspiranten an den physikalischen Fakultäten der Universitäten und Hochschulen gedacht, an denen die Quantenmechanik gelehrt wird. Es kann auch als Nachschlagewerk für Lehrer und Wissenschaftler dienen.

In den mit einem Stern versehenen Paragraphen werden Probleme behandelt, die in dem üblichen Vorlesungsprogramm der Quantenmechanik für Studenten nicht enthalten sind. Diese Paragraphen sind aber für Studenten, Aspiranten und Wissenschaftler sehr nützlich, die sich mit der Anwendung der Quantenmechanik auf die verschiedenen Gebiete der Physik und Chemie befassen.

Der Autor drückt seine herzliche Dankbarkeit gegenüber seinen Freunden und Arbeitskollegen J. M. Schirokow, W. N. Orlin, W. I. Grigorjew, W. D. Kriwtschenkow und N. N. Kolesnikow aus, die das Manuskript des Buches gelesen und eine Reihe nützlicher Bemerkungen gemacht haben, sowie dem Redakteur I. G. Wirko für die aufmerksame Redaktion. Der Autor ist allen Lesern sehr dankbar, die ihn auf Unzulänglichkeiten des Buches hinweisen.

A. S. Dawydow



INHALTSVERZEICHNIS



I. GRUNDBEGRIFFE DER QUANTENMECHANIK

§ 1. Einführung

Newtonsche Mechanik, Elastizitätstheorie, Aerodynamik, Thermodynamik und Elektrodynamik bilden den Inhalt der sogenannten „klassischen Physik", die sich mit den Erscheinungen an vielatomigen und daher makroskopischen Körpern befaßt. Diese Teilgebiete der theoretischen Physik wurden durch Verallgemeinerung der experimentellen Erfahrungen geschaffen, die beim Studium der Eigenschaften, Wechselwirkungen und räumlichen Bewegungen makroskopischer Körper gewonnen wurden. Ihre Entwicklung war zu Beginn des 20. Jahrhunderts im wesentlichen abgeschlossen.

Die Herstellung von Vakuumgeräten, die Entstehung der Radiotechnik und die Vervollkommnung anderer technischer Hilfsmittel zur Untersuchung physikalischer Erscheinungen ermöglichten gegen Ende des vorigen Jahrhunderts die Entdeckung der Elektronen, der Röntgenstrahlen und der Radioaktivität. Es boten sich Wege, einzelne Atome und Moleküle zu untersuchen. Dabei stellte sich heraus, daß die klassische Physik nicht in der Lage ist, die Eigenschaften der Atome und Moleküle und deren Wechselwirkung mit der elektromagnetischen Strahlung zu erklären. Die Untersuchung der Bedingungen für das Gleichgewicht der elektromagnetischen Strahlung mit Atomen, Molekülen usw. (M. Planck, 1900) und der photoelektrischen Erscheinungen (A. Einstein, 1905) ergab, daß die elektromagnetische Strahlung neben ihren Welleneigenschaften auch Korpuskeleigenschaften hat. Es wurde festgestellt, daß die elektromagnetische Strahlung in einzelnen Portionen absorbiert und emittiert wird — in *Quanten*, für die jetzt die Bezeichnung *Photonen* üblich ist.

Bezeichnet man die Zahl der elektromagnetischen Schwingungen in 2π Sekunden mit dem Buchstaben ω (Kreisfrequenz), so ist die Energie eines Photons durch die Formel

$$E = \hbar\omega \tag{1.1}$$

gegeben. Dabei ist $\hbar = 1{,}054 \cdot 10^{-27}$ erg s eine konstante Größe mit der Dimension Energie $\times$ Zeit. Die Größe $h = 2\pi\hbar$ heißt *Plancksche Konstante.* Im leeren Raum bewegt sich ein Photon mit der Lichtgeschwindigkeit c; sein Impuls ist durch den Vektor

$$\mathfrak{p} = \hbar\mathfrak{k}, \quad |\mathfrak{p}| = \frac{E}{c} \tag{1.2}$$

gegeben, wobei $|\mathfrak{k}| = \omega/c = 2\pi/\lambda = 1/\lambda\!\!\!^{-}$ ist; λ ist die Wellenlänge der Strahlung.

Andererseits deuten die Interferenz- und Beugungserscheinungen, die in vielen optischen Geräten ausgenutzt werden, unzweifelhaft auf die Welleneigenschaften

der elektromagnetischen Strahlung hin. Es erwies sich als unmöglich, die Welleneigenschaften der Strahlung als Ausdruck kollektiver Bewegungen einer großen Gesamtheit von Photonen aufzufassen, wie etwa bei den Schallwellen, die der Bewegung einer großen Zahl von Molekülen der Luft, einer Flüssigkeit oder eines festen Körpers entsprechen.

Photoeffekt und Compton-Streuung von Photonen an Elektronen zeigten, daß die Teilcheneigenschaften eines Photons durch die Größen ω und $\mathfrak{k}$ charakterisiert werden, die durch einen periodischen Vorgang bestimmt sind.

Die Versuche, die klassische Elektrodynamik und Mechanik zur Erklärung der Eigenschaften von Atomen und Molekülen zu verwenden, führten zu Ergebnissen, die der Erfahrung widersprechen. Die klassische Physik kann die Stabilität der Atome, die Identität der Elementarteilchen einer bestimmten Art und eine ganze Reihe anderer Erscheinungen der Atomphysik nicht erklären. Man fand zum Beispiel, daß sich die inneren Zustände komplizierter Teilchen (Atome, Moleküle, Atomkerne) sprungartig ändern. Zu jedem komplizierten System gehört eine eigene Folge ganz bestimmter diskreter Zustände. Da sich die Zustände atomarer Systeme sprunghaft ändern, kann man diese bei kleinen äußeren Einwirkungen als unveränderte Körper ansehen.

In den Versuchen von Franck und Hertz (1914), beim Studium der optischen Atomspektren und auf Grund einiger anderer Erscheinungen ergaben sich für die Energiezustände von Atomen diskrete Werte. Daß die Projektion des Drehimpulses auf die Richtung eines Magnetfeldes nur diskrete Werte annimmt, zeigten Stern und Gerlach (1922), die die Abweichung eines Atomstrahls in einem inhomogenen Magnetfeld untersuchten.

Der erste erfolgreiche Versuch, die Eigenschaften des Wasserstoffatoms zu erklären, stammt von Niels Bohr (1913). Bohr führte hierzu spezielle Postulate ein, die den Grundvorstellungen der klassischen Physik widersprachen.

Für die Klärung der Eigenschaften der Elektronen waren die Versuche von Davisson und Germer (1927), Thomson (1928) und Tartakowski (1928) von großer Bedeutung. In diesen Versuchen wurde die Elektronenbeugung bei der Reflexion und beim Durchgang von Elektronen durch Kristalle und dünne Metallfolien entdeckt. Dadurch erhielt die de Brogliesche Hypothese (1924) ihre Bestätigung, die allen Teilchen mit kleiner Masse Welleneigenschaften zuschreibt.

Beim Studium der Beugungsbilder von Elektronen-, Neutronen-, Atom- und Molekülstrahlen hinter geordneten Strukturen (Folien, Kristallen u. a.) wurde festgestellt, daß man der freien Bewegung der Teilchen eine Wellenlänge λ oder einen Wellenzahlvektor $\mathfrak{k}$ zuordnen kann. Der letztere wird vermittels der Beziehung

$$\mathfrak{k} = \frac{\mathfrak{p}}{\hbar}, \quad |\mathfrak{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{1.3}$$

eindeutig durch den Wert des Teilchenimpulses $\mathfrak{p}$ bestimmt. Wie man sieht, stimmt (1.3) mit der Beziehung (1.2) für ein Photon überein.

Die Theorie zur Erklärung der Grundeigenschaften der Erscheinungen an Atomen und Atomkernen ist die Quantenmechanik, die durch die Arbeiten von Bohr, Schrödinger, Heisenberg, Dirac, Fock und Pauli begründet worden ist. Sie liefert den Schlüssel zum Verständnis der Erscheinungen, die in Volumenelementen mit Linearabmessungen von 10^{-6} bis 10^{-13} cm ablaufen. Objekte dieser

Ausdehnung (im folgenden werden wir sie kurz als Objekte der *Mikrowelt* bezeichnen) können wir mit unseren Sinnesorganen nicht unmittelbar wahrnehmen. Sie können nur mit Hilfe von „Geräten“ untersucht werden, d. h. mit Hilfe makroskopischer Systeme, die die Einwirkungen der Mikroobjekte in die makroskopische Sprache übersetzen.

Zu diesen Geräten gehören zum Beispiel: die Photoplatte, die durch die Schwärzung (nach der Entwicklung) mit einer gewissen Genauigkeit die Stellen angibt, auf die Photonen, Elektronen, Protonen oder andere geladene Teilchen auffallen; die Geigerzähler oder andere Zähler, die den Einfall geladener Teilchen in ein gewisses Raumgebiet registrieren; die Wilson-Kammern, Diffusions- und Blasenkammern, in denen man in einer gewissen Näherung die Bahnkurven geladener Teilchen verfolgen kann.

Es ist charakteristisch für die Erscheinungen der Mikrowelt, daß zur Erkenntnis ihrer objektiven Gesetzmäßigkeiten ein vermittelndes Glied — das „Gerät“ — eingeführt werden muß. Das Gerät ist sozusagen ein Mittel zum Studium der objektiven Gesetzmäßigkeiten der atomaren Objekte.

Bei der Schaffung der Quantenmechanik mußte man von einer ganzen Reihe anschaulicher und gewohnter Begriffe abgehen, die in der klassischen Physik vielfach angewendet werden. Zum Beispiel erwies sich der klassische Begriff der Bewegung eines Körpers auf einer Bahnkurve, auf der ein Teilchen in jedem Punkt einen bestimmten Ort und einen bestimmten Impuls (Geschwindigkeit) hat, für die atomaren Objekte als unbrauchbar. Schon in der klassischen Physik begegnen wir einigen Begriffen mit beschränktem Anwendungsbereich. So ist der Temperaturbegriff nur für Systeme aus sehr vielen Teilchen zu gebrauchen. Man kann nicht von der Schwingungsdauer oder der Frequenz eines Schwingungsvorganges zu einem bestimmten Zeitpunkt sprechen; denn um sich zu überzeugen, daß es sich um einen periodischen Vorgang handelt, muß man diesen während einer wesentlich längeren Zeit als während einer Schwingungsdauer verfolgen. Die Quantenmechanik lehrt, daß auch viele andere Begriffe der klassischen Physik einen beschränkten Anwendungsbereich haben. Man kann zum Beispiel unmöglich die Geschwindigkeit eines Teilchens als die Ableitung $d\boldsymbol{r}/dt$ definieren.

Die Notwendigkeit, bei der Untersuchung der Eigenschaften atomarer Objekte auf bequeme und geläufige Begriffe der klassischen Physik verzichten zu müssen, ist ein Beweis für die Objektivität der Erscheinungen der Mikrowelt. Die neuen physikalischen Begriffe der Quantenmechanik sind unanschaulich, d. h., sie können nicht auf uns geläufige Art erklärt werden. Das erschwert das Verständnis der Quantenmechanik in gewisser Weise. Die von der Quantenmechanik eingeführten neuen physikalischen Begriffe kann man sich nur durch dauernde Anwendung aneignen. Um die Eigenschaften der Objekte der Mikrowelt erklären zu können, wird in der Theorie auch ein neuer mathematischer Apparat benötigt, mit dem wir uns in diesem Buch vertraut machen wollen.

Die Gesetzmäßigkeiten der Atom- und Kernphysik, die in der Quantenmechanik untersucht werden, sind objektive Gesetzmäßigkeiten der Natur. Die Möglichkeit, die Erscheinungen der Mikrowelt in der Technik auszunutzen, bestätigt, daß diese Gesetzmäßigkeiten richtig erklärt werden. Die Anwendung der Spektroskopie, des Elektronenmikroskops, der Halbleitergeräte, der Kernenergie, markierter Atome u. a. bei wissenschaftlichen Untersuchungen und in der Technik wurde erst nach der Schaffung der Quantenmechanik in größerem Umfang möglich.

Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die in der Mikrowelt beobachtbaren Gesetzmäßigkeiten in einigen Fällen ganz anders sind als die Gesetzmäßigkeiten der klassischen Physik. Die Quantenmechanik liefert häufig nur Wahrscheinlichkeitsaussagen. Sie gestattet, die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, mit der atomare Objekte unter bestimmten makroskopischen Bedingungen auf makroskopische Geräte einwirken.

Die Quantenmechanik ist ein neues Teilgebiet der theoretischen Physik in stürmischer Entwicklung. Das Studium der Quantenmechanik ist für das Verständnis und die Ausnutzung der Eigenschaften der Atomkerne, der Atome und Moleküle, der chemischen Eigenschaften der Atome und Moleküle und der chemischen Reaktionen, der Erscheinungen in Biologie und Astrophysik u. a. erforderlich. Die Quantenmechanik ist die Grundlage neuer Gebiete der modernen theoretischen Physik: der Quantenelektrodynamik, der Quantenmesodynamik und der allgemeinen Theorie quantisierter Felder, die die Eigenschaften der Elementarteilchen und die Möglichkeit der Teilchenumwandlungen behandelt.

In diesem Buch werden die Grundlagen der Quantenmechanik dargestellt, die zum Verständnis der Anwendungsmöglichkeiten der Quantenmechanik zur Erklärung der Eigenschaften der Atome, Moleküle, Atomkerne und Festkörper notwendig sind.

§ 2. Die Wellenfunktion eines freien Teilchens

Die Eigenschaften der atomaren Objekte werden in der Quantenmechanik durch eine Hilfsgröße — die *Wellenfunktion* oder den *Zustandsvektor*[1]) — beschrieben. Die Wellenfunktion für den Bewegungszustand eines Teilchens ist im allgemeinen eine komplexe, eindeutige und stetige Funktion des Ortsvektors $\mathfrak{r}$ und der Zeit t. Die Wellenfunktion $\psi(\mathfrak{r}, t)$ genügt einer Differentialgleichung, die den Charakter der Bewegung des Teilchens bestimmt. Diese Gleichung trägt die Bezeichnung Schrödinger-Gleichung. Sie spielt in der Quantenmechanik dieselbe Rolle wie die Newtonschen Gleichungen in der klassischen Mechanik.

Mit der Schrödinger-Gleichung werden wir uns im nächsten Kapitel vertraut machen. Jetzt behandeln wir die Wellenfunktion für ein freies nichtrelativistisches Teilchen mit der Masse μ, dem Impuls $\mathfrak{p}$ und der Energie $E = p^2/2\mu$. Natürlich ist der Begriff des „freien Teilchens" eine Idealisierung, da man in Wirklichkeit die Wirkungen anderer Objekte auf ein gegebenes Teilchen niemals vollkommen ausschließen kann (Gravitationsfeld und andere Felder). Diese Idealisierung ist aber zur Vereinfachung der theoretischen Beschreibung notwendig.

Der Impuls $\mathfrak{p}$ eines Teilchens wird durch dessen Bewegungsrichtung und kinetische Energie bestimmt. Zum Beispiel erhält ein Elektron in einer Elektronenröhre beim Durchlaufen der Potentialdifferenz V den Impuls

$$p = \sqrt{2\mu e V},$$

wenn e die Ladung des Elektrons ist.

[1]) Es gibt aber auch Zustände, die nicht durch Wellenfunktionen beschrieben werden. In diesem Falle, den wir in § 14 behandeln werden, kann der Zustand mit Hilfe der Dichtematrix beschrieben werden.

Wie schon in der Einführung erwähnt wurde, ergaben die Versuche von DAVISSON und GERMER und den anderen dort genannten Autoren, daß bei der Wechselwirkung eines Elektronenstrahls (beliebig geringer Intensität) mit einer periodischen Struktur (Kristalle, Folie) eine räumliche Verteilung der Elektronen registriert wird (mittels Photoplatte, Zähler oder dgl.), die dem Beugungsbild eines Wellenvorganges mit einer bestimmten Wellenlänge λ entspricht:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{p}. \tag{2.1}$$

Auf Grund dieser experimentell festgestellten Tatsache und unter der Voraussetzung, daß die für das Photon aufgestellte Beziehung (1.1) zwischen Energie und Frequenz auch für andere Teilchen anwendbar ist, gelangte man zu der Annahme, die freie Bewegung eines Elektrons mit dem bestimmten Impuls $\mathfrak{p}$ müsse durch eine Wellenfunktion darstellbar sein, die einer ebenen de-Broglie-Welle entspricht:

$$\psi(\mathfrak{r}, t) = A \exp(i(\mathfrak{k}\mathfrak{r} - \omega t)), \tag{2.2}$$

wobei

$$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{p^2}{2\mu\hbar}, \quad \mathfrak{k} = \frac{\mathfrak{p}}{\hbar} \tag{2.3}$$

ist.

Die durch die Wellenfunktion (2.2) beschriebene Bewegung erfolgt mit der Phasengeschwindigkeit

$$v_f = \frac{\omega}{k} = \frac{E}{p}.$$

Daraus erhalten wir unter Verwendung von (2.3) die Beziehung $v_f = p/2\mu$, d. h., die Phasengeschwindigkeit der ebenen Welle stimmt nicht mit der Teilchengeschwindigkeit $v = p/\mu$ überein. Es sei bemerkt, daß die Frequenz ω und folglich auch die Phasengeschwindigkeit v_f keine vollständig bestimmten Größen sind, sondern von der Wahl des Zusammenhangs zwischen Energie und Impuls abhängen. Im allgemeinen hat dieser Zusammenhang die Form

$$E = c\sqrt{p^2 + \mu^2 c^2}.$$

Folglich ist in nichtrelativistischer Näherung

$$E = \mu c^2 + \frac{p^2}{2\mu} + \cdots$$

und daher

$$v_f = \frac{\mu c^2}{p} + \frac{p}{2\mu} > c.$$

Zur Untersuchung von Bewegungen mit relativistischen Geschwindigkeiten schreibt man den Zusammenhang zwischen Energie und Impuls bequemer in der Form $E = c^2 p/v$. In diesem Falle ist die Phasengeschwindigkeit ebener Wellen $v_f = E/p = c^2/v$.

Wir werden uns später davon überzeugen, daß die Unbestimmtheit des Wertes von ω in (2.2) keinen Einfluß auf die Ergebnisse der Theorie hat.

Wir postulieren also, daß die freie Bewegung eines Teilchens mit bestimmter Energie und bestimmtem Impuls durch die Wellenfunktion (2.2) beschrieben wird. Die Form der Wellenfunktion für andere Bewegungszustände wird später angegeben.

§ 3. Das Superpositionsprinzip. Wellenpakete

Eine wesentliche Voraussetzung der Quantenmechanik ist das *Superpositionsprinzip*; in seiner einfachsten Form besteht es aus folgenden zwei Behauptungen:

1. Ein System, das sich in Zuständen befinden kann, die durch die Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 beschrieben werden, kann sich auch in Zuständen befinden, deren zugehörige Wellenfunktionen mit Hilfe der linearen Transformation

$$\psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2 \tag{3.1}$$

aus ψ_1 und ψ_2 gebildet werden; a_1 und a_2 sind dabei beliebige komplexe Zahlen.

2. Multipliziert man eine Wellenfunktion mit einer beliebigen, von Null verschiedenen komplexen Zahl, so entspricht die neue Wellenfunktion demselben Zustand des Systems.

Aus dem Superpositionsprinzip folgt, daß die Wellenfunktionen zur Beschreibung des Zustandes eines quantenmechanischen Systems „Vektoren" in einem abstrakten, unendlichdimensionalen Raum sind, den man in der Mathematik als *Hilbert-Raum* zu bezeichnen pflegt (s. Anhang C). Ist der Zustandsvektor ψ als Funktion des Ortes eines Teilchens gegeben, so nennt man die Darstellung der Zustände *Ortsdarstellung*. Später (s. Kapitel IV) werden wir andere mögliche Darstellungen des Zustandes quantenmechanischer Systeme kennenlernen.

Nach 2. wird der Zustand eines Systems nur durch die Richtung des Zustandsvektors im Hilbert-Raum, nicht aber durch die Länge des Vektors bestimmt.

Die Überlagerung von Zuständen der Quantentheorie ist wesentlich anders als die Überlagerung von Schwingungen in der klassischen Physik; dort ergibt die Überlagerung einer Schwingung mit sich selbst eine neue Schwingung mit einer größeren oder kleineren Amplitude. Ferner gibt es in der klassischen Theorie der Schwingungen einen Ruhezustand, in dem die Schwingungsamplitude überall gleich Null ist. Ist in der Quantentheorie die Wellenfunktion in allen Raumpunkten gleich Null, so bedeutet dies, daß überhaupt kein Zustand vorhanden ist.

Damit die Gleichungen, denen die Wellenfunktionen genügen, das Superpositionsprinzip erfüllen, müssen sie linear sein. Es ist möglich, daß das Superpositionsprinzip bei Erscheinungen verletzt wird, die in Raumgebieten mit linearen Abmessungen von weniger als 10^{-14} cm auftreten, wo nichtlineare Effekte eine gewisse Rolle spielen können. In diesem Buch werden wir jedoch nur Zustände behandeln, die das Superpositionsprinzip erfüllen.

Das Superpositionsprinzip drückt eine sehr wichtige Eigenschaft quantenmechanischer Systeme aus, die in der klassischen Physik kein Analogon hat. Um diese Eigenschaft näher kennenzulernen, betrachten wir einen Zustand, der durch die Wellenfunktion (3.1) mit

$$\psi_1 = \exp\left\{i(\mathfrak{k}_1\mathfrak{r} - \omega_1 t)\right\},$$
$$\psi_2 = \exp\left\{i(\mathfrak{k}_2\mathfrak{r} - \omega_2 t)\right\}$$

beschrieben wird. In den Zuständen ψ_1 und ψ_2 bewegt sich das Teilchen mit bestimmten Werten des Impulses $\mathfrak{p}_1 = \hbar\mathfrak{k}_1$ bzw. $\mathfrak{p}_2 = \hbar\mathfrak{k}_2$. Im Zustand (3.1) wird die Bewegung des Teilchens nicht durch einen bestimmten Wert des Impulses charakterisiert, denn man kann diesen Zustand nicht als ebene Welle mit einem Wert des Wellenzahlvektors darstellen. Der neue Zustand (3.1) ist

in gewisser Hinsicht ein Zwischenzustand zwischen den Ausgangszuständen ψ_1 und ψ_2. Er steht dem einen Ausgangszustand um so näher, je größer dessen relatives „Gewicht" ist; wie wir später sehen werden, ist dieses Gewicht dem Verhältnis der Betragsquadrate der entsprechenden Koeffizienten in der Linearkombination proportional. In der Quantenmechanik werden also Zustände zugelassen, in denen gewisse physikalische Größen keine bestimmten Werte haben.

Wir wollen jetzt den Zustand eines freien Teilchens betrachten, der durch eine Wellenfunktion als „*Wellenpaket*" beschrieben wird:

$$\psi(z, t) = \int\limits_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k} A(k) \exp\{i(kz - \omega(k)t)\}\, dk, \tag{3.2}$$

d. h. als eine Gesamtheit ebener Wellen, deren Wellenzahlvektoren in z-Richtung zeigen und Werte in dem Intervall

$$k_0 - \Delta k \leq k \leq k_0 + \Delta k$$

haben. Wir führen die neue Variable $\xi = k - k_0$ ein und entwickeln $\omega(k)$ in eine Potenzreihe in ξ. Beschränken wir uns auf die ersten beiden Glieder der Entwicklung $\omega(k) = \omega_0 + (d\omega/dk)_0\, \xi$, so können wir (3.2) in die Gestalt

$$\psi(z, t) = 2A(k_0) \frac{\sin\left\{\left[z - \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t\right] \Delta k\right\}}{z - \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t} \exp\{i(k_0 z - \omega_0 t)\} \tag{3.3}$$

bringen. Den Faktor vor der schnell oszillierenden Funktion

$$\exp\{i(k_0 z - \omega_0 t)\}$$

kann man als Amplitude der Funktion bezeichnen. Eine schematische Darstellung dieser Amplitude zur Zeit $t = 0$ zeigt Abb. 1. Der Maximalwert der Amplitude

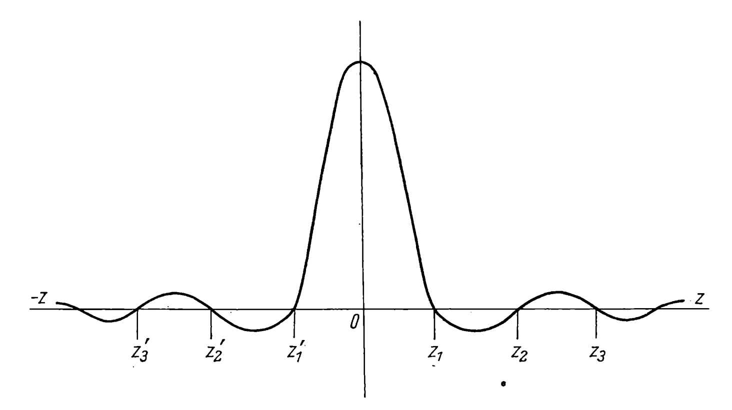


Abb. 1. Amplitude eines Wellenpaketes in Abhängigkeit vom Abstand für $t = 0$

ist $2A(k_0)\Delta k$ und gehört zum Wert $z = 0$. Für $z = z_n \equiv \frac{\pi}{\Delta k} n$ mit $n = \pm 1$, $\pm 2, \ldots$ verschwindet die Amplitude. $\Delta z = 2z_1 = 2\pi/\Delta k$ kann man als räumliche Ausdehnung des Wellenpaketes ansehen. Je kleiner Δk ist (die Streuung der Impulswerte), desto größer ist die räumliche Ausdehnung des Paketes). Unter Beachtung von $\Delta k = \Delta p/\hbar$ kann man der Gleichung $\Delta z \Delta k = 2\pi$ die Gestalt

$$\Delta z \Delta p = 2\pi\hbar \tag{3.4}$$

geben. Im Laufe der Zeit bewegt sich der Mittelpunkt des Wellenpaketes, der dem Maximalwert der Amplitude entspricht, mit der Geschwindigkeit

$$v_g = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0$$

im Raume; v_g heißt *Gruppengeschwindigkeit.* Unter Verwendung von (2.3) finden wir

$$v_g = \frac{p_0}{\mu} \quad \text{mit} \quad p_0 = \hbar k_0.$$

§ 4. Statistische Deutung der Wellenfunktion

Zur Erklärung der Welleneigenschaften der Elektronen, die in den Versuchen von Davisson und Germer u. a. beobachtet worden sind, muß man annehmen, daß die räumliche Verteilung der Elektronen (die durch eine Photoplatte, einen Zähler usw. registriert wird) nach dem Durchgang durch eine periodische Struktur der relativen Intensität der Wellen an diesem Ort proportional ist. Man darf nicht davon ausgehen, daß die Teilchen selbst Wellengebilde seien. Bei der Beugung wird die einfallende Welle in ein System von Beugungswellen zerlegt, das Elektron aber verhält sich wie ein einheitliches Teilchen. Man darf auch nicht annehmen, daß die Welleneigenschaften eines Teilchens ihren Ursprung in dem kollektiven Verhalten eines Systems wechselwirkender Teilchen haben (wie zum Beispiel die Schallwellen). Das von der Photoplatte aufgenommene Beugungsbild hängt nicht von der Intensität des Teilchenstrahls ab. Es wird auch bei sehr kleiner Intensität des Teilchenstrahls beobachtet [1]. Die Welleneigenschaften treten auch dann in Erscheinung, wenn ein System insgesamt nur ein Elektron enthält, zum Beispiel im Wasserstoffatom.

Jedes Elektron, das nach dem Durchgang durch eine periodische Struktur auf eine Photoplatte auftrifft, bewirkt auf ihr (nach der Entwicklung) die Schwärzung eines kleinen Flächenstücks. Gelangen viele Elektronen auf die Photoplatte (unabhängig davon, ob sie zusammen oder eines nach dem anderen während eines größeren Zeitintervalls ankommen), so entspricht die Verteilung der Schwärzungen auf der Photoplatte dem Beugungsbild. Auf Grund dieser Tatsache gab M. Born (1926) die statistische Interpretation der Wellenfunktion, die sich mit fortschreitender Entwicklung der Quantenmechanik immer wieder bestätigt hat. Nach dieser Interpretation ist die Intensität der de-Broglie-Wellen in irgend-

einem Raumpunkt zu einer bestimmten Zeit proportional der Wahrscheinlichkeit, das Teilchen in diesem Raumpunkt zu beobachten. Diese Interpretation gilt auch für eine Wellenfunktion, die den Zustand eines Systems von Teilchen beschreibt.

Die Wellenfunktion eines Systems von Teilchen hängt von der Zeit und von soviel Koordinaten ab, wie das System Freiheitsgrade hat (s. § 12). Die Gesamtheit der Werte aller unabhängigen Koordinaten zu einem gewissen Zeitpunkt werden wir kurz mit dem Buchstaben ξ bezeichnen. Durch die Angabe von ξ wird ein Punkt in einem abstrakten Raum bestimmt; dieser Raum wird als *Konfigurationsraum* bezeichnet. Das Volumenelement im Konfigurationsraum werden wir mit $\mathrm{d}\xi$ bezeichnen.

Für ein System aus einem Teilchen stimmt der Konfigurationsraum mit dem gewöhnlichen dreidimensionalen Raum überein. In diesem Falle ist $\xi = (x, y, z)$ und $\mathrm{d}\xi = \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$. Aber schon für ein System aus zwei Teilchen hat der Konfigurationsraum sechs Freiheitsgrade, d. h.

$$\xi = (x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2), \quad \mathrm{d}\xi = \mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}y_1\,\mathrm{d}z_1\,\mathrm{d}x_2\,\mathrm{d}y_2\,\mathrm{d}z_2.$$

In diesem Kapitel behandeln wir die Werte der Wellenfunktionen in einem bestimmten Zeitpunkt, wir werden daher die Zeit nicht explizit angeben.

Die Wellenfunktion ist also ein Hilfsbegriff, der in der Quantenmechanik zur Berechnung der physikalischen Größen in dem durch diese Funktion bestimmten Zustand benutzt wird. Insbesondere will man mit ihrer Hilfe eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit erhalten, mit der man bei einer Messung der Orte die Teilchen eines Systems in diesen oder jenen Raumpunkten antrifft. Es wird nämlich angenommen, daß die Größe

$$|\psi(\xi)|^2\,\mathrm{d}\xi = \psi^*(\xi)\,\psi(\xi)\,\mathrm{d}\xi$$

proportional der Wahrscheinlichkeit ist, bei einer Messung der Koordinaten der Teilchen eines Systems Werte im Intervall ξ, $\xi + \mathrm{d}\xi$ zu erhalten.

Falls das Integral über $|\psi|^2$ über alle möglichen Koordinatenwerte konvergent ist, d. h., wenn

$$\int |\psi|^2\,\mathrm{d}\xi = N$$

ist, kann man zu einer neuen Wellenfunktion

$$\psi' = N^{-\frac{1}{2}}\,\psi$$

übergehen, für die die Gleichung

$$\int |\psi'(\xi)|^2\,\mathrm{d}\xi = 1 \tag{4.1}$$

erfüllt ist; denn wie in § 3 festgestellt wurde, gehören Funktionen, die sich nur durch einen beliebigen, von Null verschiedenen Faktor voneinander unterscheiden, zu ein und demselben Zustand. Die Gleichung (4.1) heißt *Normierungsvorschrift*, und die Wellenfunktionen, die dieser Bedingung genügen, werden als *normierte Funktionen* bezeichnet. Für normierte Funktionen ψ gibt die Größe $|\psi|^2\,\mathrm{d}\xi$ die Wahrscheinlichkeit $\mathrm{d}W(\xi)$ an, daß die Koordinaten des Systems in

dem Intervall ξ, $\xi + \mathrm{d}\xi$ liegen. In diesem Falle nennt man die Größe

$$\varrho(\xi) = \frac{\mathrm{d}W(\xi)}{\mathrm{d}\xi} = |\psi(\xi)|^2$$

die *Wahrscheinlichkeitsdichte.*

Aus der Normierungsvorschrift (4.1) folgt, daß eine normierte Funktion nur bis auf einen Faktor mit dem Betrag 1 bestimmt ist, d. h. bis auf einen Faktor $e^{i\alpha}$ mit einer beliebigen reellen Zahl α. Diese fehlende Eindeutigkeit wirkt sich nicht auf die physikalischen Ergebnisse aus, weil alle physikalischen Größen durch Ausdrücke gegeben werden, die das Produkt von ψ mit der konjugiert komplexen Funktion ψ^* enthalten, wie wir später noch sehen werden.

In einigen Fällen ist $\int |\psi|^2 \,\mathrm{d}\xi = \infty$. Die Wellenfunktionen sind dann nicht normierbar nach der Vorschrift (4.1), und $\varrho = |\psi(\xi)|^2$ ist nicht die Wahrscheinlichkeitsdichte. Man kann aber auch in diesen Fällen das Verhältnis der Größen $|\psi(\xi)|^2$ für verschiedene ξ als relative Wahrscheinlichkeit der zugehörigen Koordinatenwerte definieren. Verfahren zur Normierung solcher Funktionen werden für einen Spezialfall in § 5, allgemein in § 10, behandelt.

§ 5. Freies Teilchen in einem endlichen Volumen

Ein Beispiel für Wellenfunktionen, die man nicht nach der Vorschrift (4.1) normieren kann, ist die Wellenfunktion

$$\psi(\mathfrak{r}, t) = A \exp\{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r} - \omega t)\}, \tag{5.1}$$

die die Bewegung eines freien Teilchens mit dem bestimmten Impuls $\mathfrak{p} = \hbar\mathfrak{k}$ beschreibt. Man kann aber die Funktionen (5.1) normieren, indem man alle Funktionen innerhalb eines großen Volumens definiert, das als Würfel mit der Kantenlänge L gegeben sei. Auf der Oberfläche dieses Volumens müssen die Wellenfunktionen gewisse Randbedingungen erfüllen. Für genügend großes $L (L \gg 10^{-6}$ cm) ist der Einfluß der Randbedingungen auf die Bewegung des Teilchens in dem Volumen $\Omega = L^3$ sehr gering. Man kann daher die Randbedingungen in willkürlicher, recht einfacher Form wählen. Sehr häufig wählt man als Randbedingungen Periodizität mit der Periode L, d. h., man fordert, daß die Wellenfunktion die Bedingungen

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L) \tag{5.2}$$

erfüllt.

Wir wollen den Zustand zur Zeit $t = 0$ untersuchen. Durch Einsetzen von (5.1) in (5.2) überzeugen wir uns, daß die Periodizitätsbedingungen erfüllt sind, wenn die auf das Volumen Ω normierten Funktionen (5.1) die Gestalt

$$\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) = \Omega^{-\frac{1}{2}} \exp(i\mathfrak{k}\mathfrak{r}) \tag{5.3}$$

mit

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \qquad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \qquad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z \tag{5.4}$$

haben, wobei n_x, n_y und n_z alle positiven und negativen ganzen Zahlen sind.

Wegen der Einführung der Randbedingungen (5.2) durchläuft also der Vektor $\mathfrak{k}$ einen diskreten Satz von Werten, die durch die Bedingungen (5.4) gegeben werden. Beim Grenzübergang $L \to \infty$ strebt der Abstand zwischen zwei benachbarten Werten von $\mathfrak{k}$ gegen Null, und wir kommen wieder zur Bewegung eines freien Teilchens im unendlichen Raum zurück.

Die Gesamtheit der Funktionen (5.3), die zu allen nach (5.4) möglichen Werten von $\mathfrak{k}$ gehören, bilden ein Funktionensystem und genügen der Bedingung

$$\int_{\Omega} \psi_{\mathfrak{k}'}^{*}(\mathfrak{r})\,\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r})\,\mathrm{d}\tau = \delta_{\mathfrak{k}'\mathfrak{k}} \tag{5.5}$$

mit $\delta_{\mathfrak{k}'\mathfrak{k}} = \delta_{k_x' k_x}\,\delta_{k_y' k_y}\,\delta_{k_z' k_z}$; dabei gilt $\delta_{n'n} = 0$ für $n' \neq n$ und $\delta_{n'n} = 1$ für $n' = n$; $\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$.

Die Funktionen (5.3) bilden ein vollständiges Funktionensystem, d. h., eine beliebige Wellenfunktion ψ, die einen beliebigen Bewegungszustand eines Teilchens im Volumen Ω beschreibt, kann als Linearkombination der Funktionen (5.3) dargestellt werden, d. h., es gilt

$$\psi(\mathfrak{r}) = \sum_{\mathfrak{k}} a_{\mathfrak{k}}\,\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}). \tag{5.6}$$

Die Entwicklungskoeffizienten $a_{\mathfrak{k}}$ der Funktion ψ nach Zuständen mit bestimmten Impulsen kann man leicht aus (5.6) berechnen. Dazu multipliziert man beide Seiten dieser Gleichung mit $\psi_{\mathfrak{k}'}^{*}(\mathfrak{r})$ und integriert über das Volumen Ω. Ziehen wir dann noch (5.5) heran, so finden wir

$$a_{\mathfrak{k}} = \int_{\Omega} \psi(\mathfrak{r})\,\psi_{\mathfrak{k}}^{*}(\mathfrak{r})\,\mathrm{d}\tau. \tag{5.7}$$

Die Funktionen $\psi(\mathfrak{r})$ seien im Volumen Ω normiert. Durch Einsetzen von (5.6) in die Normierungsbedingung und unter Verwendung von (5.5) erhalten wir

$$1 = \int \psi^{*}(\mathfrak{r})\,\psi(\mathfrak{r})\,\mathrm{d}\tau = \sum_{\mathfrak{k}} |a_{\mathfrak{k}}|^2. \tag{5.8}$$

Wie man (5.6) entnimmt, bestimmen die Koeffizienten $a_{\mathfrak{k}}$ den Anteil des Zustandes mit dem Impuls $\mathfrak{p} = \hbar\mathfrak{k}$ an dem allgemeinen Zustand $\psi(\mathfrak{r})$. Das Betragsquadrat von $a_{\mathfrak{k}}$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, für ein System im Zustand ψ den Impuls $\mathfrak{p} = \hbar\mathfrak{k}$ zu beobachten. Die Gleichung (5.8) kann man dabei als die Forderung ansehen, daß die Summe der Wahrscheinlichkeiten für alle möglichen Impulswerte gleich 1 sein soll.

§ 6. Berechnung der Mittelwerte für Ort und Impuls

Wir werden jetzt zeigen, daß man, sofern die normierte Wellenfunktion ψ bekannt ist, die Mittelwerte von Ort, Impuls und anderen physikalischen Größen in diesem Zustand berechnen kann. Die Wahrscheinlichkeitsdichte für bestimmte Werte des Ortsvektors wird durch die Wellenfunktion ψ ausgedrückt:

$$\varrho = \psi^{*}(\mathfrak{r})\,\psi(\mathfrak{r}).$$

Nach dem Theorem über den mathematischen Erwartungswert ist der Mittelwert $\langle \mathfrak{r} \rangle$ des Ortsvektors in diesem Zustand durch das Integral

$$\langle \mathfrak{r} \rangle = \int \psi^*(\mathfrak{r})\, \mathfrak{r}\, \psi(\mathfrak{r})\, d\tau \tag{6.1}$$

gegeben. In gleicher Weise wird auch der Mittelwert einer beliebigen Funktion des Ortsvektors berechnet:

$$\langle f(\mathfrak{r}) \rangle = \int \psi^*(\mathfrak{r}) f(\mathfrak{r}) \psi(\mathfrak{r})\, d\tau .$$

Um den Mittelwert des Impulses $\mathfrak{p}$ in dem betreffenden Zustand ψ zu berechnen, führen wir die in § 5 behandelten künstlichen Randbedingungen ein. Die Wahrscheinlichkeit für den Impulswert $\mathfrak{p} = \hbar \mathfrak{k}$ ist dann, wie in § 5 gezeigt wurde, durch die Größe $|a_{\mathfrak{k}}|^2$ gegeben, wobei

$$a_{\mathfrak{k}} = \int_{\Omega} \psi(\mathfrak{r}) \psi_{\mathfrak{k}}^*(\mathfrak{r})\, d\tau \tag{6.2}$$

ist. Kennen wir die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Impulswert, so finden wir den Mittelwert für den Impuls nach der allgemeinen Regel

$$\langle \mathfrak{p} \rangle = \hbar \sum_{\mathfrak{k}} a_{\mathfrak{k}}^* \mathfrak{k}\, a_{\mathfrak{k}} . \tag{6.3}$$

In diesen Ausdruck setzen wir den Wert für $a_{\mathfrak{k}}$ aus (6.2) ein und verwenden die Gleichung

$$\mathfrak{k} \psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) = -\mathrm{i} \nabla \psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) ,$$

die unmittelbar aus der Definition der Funktionen (5.3) folgt. Dann erhält (6.3) die Gestalt

$$\langle \mathfrak{p} \rangle = \mathrm{i}\hbar \sum_{\mathfrak{k}} \int \psi^*(\mathfrak{r}') \psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}')\, d\tau' \int \psi(\mathfrak{r}) \nabla \psi_{\mathfrak{k}}^*(\mathfrak{r})\, d\tau . \tag{6.4}$$

Auf Grund der Periodizitätsbedingung (5.2) sind die Funktionswerte ψ und $\psi_{\mathfrak{k}}$ an gegenüberliegenden Flächen des Würfels L^3 gleich, und wir erhalten durch partielle Integration

$$\int \psi \nabla \psi_{\mathfrak{k}}^*\, d\tau = -\int \psi_{\mathfrak{k}}^* \nabla \psi\, d\tau .$$

Mit Hilfe dieses Ergebnisses formen wir (6.4) in

$$\langle \mathfrak{p} \rangle = -\mathrm{i}\hbar \int \psi^*(\mathfrak{r}') \left\{ \sum_{\mathfrak{k}} \psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}') \psi_{\mathfrak{k}}^*(\mathfrak{r}) \right\} \nabla \psi(\mathfrak{r})\, d\tau\, d\tau'$$

um. Die Summe in der geschweiften Klammer im Integranden ist[1])

$$\sum_{\mathfrak{k}} \psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}') \psi_{\mathfrak{k}}^*(\mathfrak{r}) = \delta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}) , \tag{6.5}$$

---

[1]) Gl. (6.5) kann leicht bewiesen werden, indem man $\delta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r})$ nach dem vollständigen Funktionensystem (5.3) entwickelt,

$$\delta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}) = \sum_{\mathfrak{k}} b_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}')\, \psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) ,$$

und die Entwicklungskoeffizienten $b_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}')$ mit Hilfe von (5.5) und der Bedingung (6.6) berechnet.

wobei $\delta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r})$ die singuläre Funktion ist, die in allen Punkten $\mathfrak{r}' \neq \mathfrak{r}$ gleich Null ist, und die Bedingung

$$\int F(\mathfrak{r})\delta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r})\, d\tau = F(\mathfrak{r}') \tag{6.6}$$

erfüllt. Mit den Eigenschaften der singulären Funktion $\delta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r})$, die als Diracsche δ-Funktion bezeichnet wird, kann sich der Leser im Anhang A vertraut machen.

Wenden wir nun (6.5) und (6.6) an, so gelangen wir zu der endgültigen Formel, die den Mittelwert des Impulses

$$\langle \mathfrak{p} \rangle = \int \psi^*(\mathfrak{r})(-i\hbar\nabla)\psi(\mathfrak{r})\, d\tau \tag{6.7}$$

unmittelbar durch die Wellenfunktion für den betreffenden Zustand ausdrückt. Die Formel (6.7) bleibt in dieser Gestalt auch beim Grenzübergang $L \to \infty$ gültig, sie ist daher auch im allgemeinen Falle eines unbeschränkten Raumes zur Berechnung des Mittelwertes des Impulses brauchbar.

In gleicher Weise kann man zeigen, daß der Mittelwert für eine beliebige Potenz des Impulses nach der Regel

$$\langle \mathfrak{p}^n \rangle = \int \psi^*(\mathfrak{r})(-i\hbar\nabla)^n\psi(\mathfrak{r})\, d\tau$$

berechnet werden kann. Dieses Ergebnis kann man leicht auch für eine beliebige ganze rationale Funktion $F(\mathfrak{p})$ des Impulses verallgemeinern:

$$\langle F(\mathfrak{p}) \rangle = \int \psi^*(\mathfrak{r}) F(-i\hbar\nabla)\psi(\mathfrak{r})\, d\tau.$$

Zum Beispiel ist der Mittelwert der kinetischen Energie eines Teilchens im Zustand ψ durch

$$\left\langle \frac{p^2}{2\mu} \right\rangle = \int \psi^* \left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2\mu} \right) \psi\, d\tau$$

gegeben.

§ 7. Die Operatoren für die physikalischen Größen

Im vorigen Paragraphen haben wir Regeln zur Berechnung der Mittelwerte von Funktionen in beliebigen Zuständen (die durch normierte Funktionen ψ beschrieben werden) hergeleitet; diese Funktionen konnten entweder Ortsfunktionen oder ganze rationale Funktionen der Impulse sein. Ist die Funktion F die Summe aus den Funktionen $F_1(\mathfrak{r})$ und $F_2(\mathfrak{p})$, so kann man auch in diesem Falle die Berechnung des Mittelwertes von F im Zustand ψ auf die Berechnung des Integrals

$$\langle F \rangle = \int \psi^* \boldsymbol{F} \psi\, d\tau \tag{7.1}$$

zurückführen. Die Größe

$$\boldsymbol{F} = F_1(\mathfrak{r}) + F_2(-i\hbar\nabla) \tag{7.2}$$

ist dabei im allgemeinen ein Differentialoperator. Wir werden $\boldsymbol{F}$ als den zur physikalischen Größe F gehörigen Operator bezeichnen.

Ein Operator ist auf einer gewissen Funktionenmannigfaltigkeit definiert, wenn die Vorschrift angegeben ist, nach der jeder Funktion der Mannigfaltigkeit eine Funktion zugeordnet ist, die in derselben Mannigfaltigkeit enthalten ist. Operatoren, die auf verschiedenen Funktionenmannigfaltigkeiten definiert sind, muß man als verschiedene Operatoren ansehen. Zum Beispiel kann der Laplace-Operator $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ auf allen zweimal differenzierbaren Funktionen im unendlichen Raum definiert werden oder auf den zweimal differenzierbaren Funktionen, die innerhalb eines gewissen Bereiches von Null verschieden sind und einer gewissen Randbedingung am Rande dieses Bereiches genügen. Insbesondere kann man fordern, daß alle Funktionen am Rande des Bereiches verschwinden.

Operatoren, die eine Differentiation bewirken, werden als *Differentialoperatoren* bezeichnet. Enthalten Operatoren eine Integration, so nennt man sie *Integraloperatoren*. Es können auch Integrodifferentialoperatoren vorkommen. Die *Funktionale* sind ein Spezialfall der Integraloperatoren. Einen Operator, der bei der Anwendung auf eine beliebige Funktion der Funktionenmannigfaltigkeit, auf der er erklärt ist, eine gewisse Konstante ergibt, bezeichnet man als Funktional. Ein Beispiel für ein Funktional ist das Skalarprodukt $<\psi|\varphi> \equiv \int \psi^*(\xi)\, \varphi(\xi)\, \mathrm{d}\xi$. Hält man die Funktion φ fest, so ist $\langle\psi|\varphi\rangle$ ein lineares Funktional der Funktionen ψ.

In der Quantenmechanik werden Differentialoperatoren (und die dazu inversen Integraloperatoren) betrachtet, die auf einer Mannigfaltigkeit von Funktionen definiert sind, die im abgeschlossenen Bereich Ω (Ω kann auch unendlich sein) stetig und differenzierbar sind und am Rand des Bereiches homogene Randbedingungen erfüllen. Die Randbedingungen werden als homogen bezeichnet, wenn sie von einer beliebigen Funktion erfüllt werden, die in allen Punkten innerhalb des Bereiches Ω und auf dem Rande identisch Null ist.

Die Regel (7.1) zur Bestimmung des Mittelwertes von F im Zustand ψ kann auf den Fall beliebiger physikalischer Größen F verallgemeinert werden, wenn wir ein Verfahren zur Konstruktion der zugehörigen Operatoren $\boldsymbol{F}$ finden.

Bevor wir uns mit den Regeln für die Konstruktion der zu beliebigen physikalischen Größen gehörigen Operatoren befassen, wollen wir die allgemeinen Bedingungen bestimmen, denen diese Operatoren genügen müssen.

Durch die Anwendung des Operators auf die rechts von ihm stehende Funktion ψ im Integral (7.1) wird diese in die neue Funktion

$$\psi' = \boldsymbol{F}\psi$$

transformiert. Damit bei dieser Transformation das Superpositionsprinzip nicht verletzt wird, müssen die Bedingungen

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{F}(a\,\psi) &= a\,\boldsymbol{F}\,\psi, \\ \boldsymbol{F}(\psi_1 + \psi_2) &= \boldsymbol{F}\psi_1 + \boldsymbol{F}\psi_2 \end{aligned}\right\} \tag{7.3}$$

erfüllt sein. Operatoren, die die Bedingungen (7.3) für eine beliebige Funktion erfüllen, heißen *lineare Operatoren.*

Wenn die Funktion F eine physikalische Größe darstellt, muß ihr Mittelwert reell sein. Die Realitätsbedingung für die Mittelwerte $\langle F\rangle = \langle F\rangle^*$ ergibt, auf (7.1) angewendet, folgende Integralgleichung für die Operatoren $\boldsymbol{F}$:

$$\int \psi^* \boldsymbol{F} \psi\, \mathrm{d}\tau = \int \psi \boldsymbol{F}^* \psi^*\, \mathrm{d}\tau. \tag{7.4}$$

Die Gleichung (7.4) ist ein Spezialfall der allgemeineren Gleichung

$$\int \psi^* \boldsymbol{F} \varphi\, \mathrm{d}\tau = \int \varphi \boldsymbol{F}^* \psi^*\, \mathrm{d}\tau, \tag{7.5}$$

der die *selbstadjungierten* oder *hermiteschen* Operatoren genügen. In (7.5) sind die Funktionen ψ^* und φ beliebige Funktionen der Variablen, auf die der Operator $\boldsymbol{F}$ wirkt und für die die Integrale (7.5) über alle möglichen Werte der Variablen endliche Werte haben. Die Realitätsbedingungen für die Mittelwerte physikalischer Größen in beliebigen Zuständen ergibt die Forderung, daß die zugehörigen Operatoren selbstadjungiert sind.

Die Funktionalgleichung (7.5) zur Definition der Selbstadjungiertheit des Operators $\boldsymbol{F}$ kann man auch in der kurzen Operatorschreibweise

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{F}^\dagger \tag{7.6}$$

formulieren. Dabei bedeutet das Symbol „†" die Operation der hermiteschen Konjugation; diese Operation ist der Übergang vom Integral auf der linken Seite zum Integral auf der rechten Seite der Gleichung (7.5).

In der Quantenmechanik werden also nur lineare (damit das Superpositionsprinzip erfüllt wird) und selbstadjungierte (damit die Mittelwerte reell sind) Operatoren verwendet.

Der Ortsoperator ist einfach der Ortsvektor $\boldsymbol{\mathfrak{r}} = \mathfrak{r}$; der Impulsoperator ist $\boldsymbol{\mathfrak{p}} = -i\hbar\nabla$. Diese beiden Operatoren sind linear und selbstadjungiert. Ist die Funktion F die Summe aus einer beliebigen Ortsfunktion und einer ganzen rationalen Funktion der Impulse, dann erhält man den zugehörigen Operator, indem man in dieser Funktion den Impuls durch den entsprechenden Operator ersetzt:

$$F(\mathfrak{r}, \mathfrak{p}) \to \boldsymbol{F} = F(\mathfrak{r}, -i\hbar\nabla). \tag{7.7}$$

Enthält die Funktion F Produkte aus den Koordinaten und den Impulsen, so ist im allgemeinen nicht jeder nach der Regel (7.7) aus F erhaltene Operator $\boldsymbol{F}$ selbstadjungiert; denn nicht jedes Produkt selbstadjungierter Operatoren ist selbstadjungiert.

Als Produkt der Operatoren $\boldsymbol{FK}$ wird der Operator bezeichnet, bei dessen Anwendung auf eine Funktion zuerst der Operator $\boldsymbol{K}$ und dann $\boldsymbol{F}$ wirkt. Im allgemeinen hängt ein Operatorprodukt von der Reihenfolge der Faktoren ab:

$$\boldsymbol{FK}\psi \neq \boldsymbol{KF}\psi.$$

Zwei Operatoren, deren Produkt nicht von der Reihenfolge der Faktoren abhängt, nennt man miteinander *vertauschbar*; man sagt, die Operatoren *kommutieren* miteinander.

Wir wollen jetzt die Bedingung suchen, unter der ein Produkt selbstadjungierter (hermitescher) Operatoren selbstadjungiert ist. Im allgemeinen ist für $\boldsymbol{F} = \boldsymbol{F}^\dagger$ und $\boldsymbol{K} = \boldsymbol{K}^\dagger$

$$\int \psi^* \boldsymbol{FK}\varphi \, d\tau = \int \varphi \boldsymbol{K}^* \boldsymbol{F}^* \psi^* \, d\tau \tag{7.8}$$

oder in Operatorschreibweise

$$(\boldsymbol{FK})^\dagger = \boldsymbol{K}^\dagger \boldsymbol{F}^\dagger = \boldsymbol{KF}, \tag{7.8a}$$

d. h., der hermitesch konjugierte Operator ist gleich dem Produkt der hermitesch konjugierten Operatoren in umgekehrter Reihenfolge.

Tatsächlich kann man unter Ausnutzung der Selbstadjungiertheit des Operators $\boldsymbol{F}$ schreiben: $\int \psi^* \boldsymbol{F}(\boldsymbol{K}\varphi) d\tau = \int (\boldsymbol{K}\varphi) \boldsymbol{F}^* \psi^* d\tau$. Berücksichtigen wir ferner, daß der Operator $\boldsymbol{K}$

selbstadjungiert ist, so erhalten wir $\int (\boldsymbol{K}\varphi)\boldsymbol{F}^*\psi^* d\tau = \int \varphi \boldsymbol{K}^*\boldsymbol{F}^*\psi^* d\tau$; damit ist Gl. (7.8) bewiesen.

Das Produkt selbstadjungierter Operatoren ist selbstadjungiert, wenn diese Operatoren miteinander vertauschbar sind; das folgt unmittelbar aus (7.8a)

$$(\boldsymbol{F}\boldsymbol{K})^\dagger = \boldsymbol{K}\boldsymbol{F} = \boldsymbol{F}\boldsymbol{K}$$

oder ausführlich

$$\int \psi^* \boldsymbol{F}\boldsymbol{K}\varphi \, d\tau = \int \varphi \boldsymbol{F}^* \boldsymbol{K}^* \psi^* d\tau .$$

Wir bauen auf dieses Ergebnis auf und stellen fest: Man kann mit der Regel (7.7) nur dann selbstadjungierte Operatoren erhalten, wenn die ganze rationale Funktion F keine Produkte der Orts- und Impulsoperatoren enthält oder wenn sie nur Produkte vertauschbarer Operatoren enthält, wie zum Beispiel xp_y u. a.

Im allgemeinen sind für lineare Operatoren $\boldsymbol{K}$ und $\boldsymbol{F}$ die Operatoren

$$\boldsymbol{S} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{K}\boldsymbol{F} + \boldsymbol{F}\boldsymbol{K}), \quad \boldsymbol{G} = \mathrm{i}(\boldsymbol{K}\boldsymbol{F} - \boldsymbol{F}\boldsymbol{K}) \tag{7.9}$$

selbstadjungiert. Im Falle vertauschbarer Operatoren $\boldsymbol{K}$ und $\boldsymbol{F}$ gilt

$$\boldsymbol{G} = 0, \quad \boldsymbol{S} = \boldsymbol{K}\boldsymbol{F} = \boldsymbol{F}\boldsymbol{K}.$$

In der Quantenmechanik hat man es auch mit physikalischen Größen zu tun, die kein klassisches Analogon haben (zum Beispiel der Spin eines Teilchens) und die nicht als Orts- und Impulsfunktionen ausgedrückt werden. Wir werden später sehen, wie man die Operatoren für derartige Größen definiert.

In Tab. 1 ist die explizite Gestalt einiger sehr einfacher linearer selbstadjungierter Operatoren der Quantenmechanik angegeben.

Tabelle 1

Einfachste Operatoren der Quantenmechanik

Physikalische Größe		Operator
Ort	$\mathfrak{r}$	$\mathfrak{r}$
	x, y, z	x, y, z
Impuls	$\mathfrak{p}$	$-\mathrm{i}\hbar\nabla$
	p_x, p_y, p_z	$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \; -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial y}, \; -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial z}$
Drehmoment	$\mathfrak{L} = [\mathfrak{r} \times \mathfrak{p}]$	$\mathfrak{L} = -\mathrm{i}\hbar[\mathfrak{r} \times \nabla]$
	$L_x = yp_z - zp_y$	$\boldsymbol{L}_x = -\mathrm{i}\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$
	$L_y = zp_x - xp_z$	$\boldsymbol{L}_y = -\mathrm{i}\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$
	$L_z = xp_y - yp_x$	$\boldsymbol{L}_z = -\mathrm{i}\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$
Energie in nichtrelativistischer Näherung	$E = \frac{p^2}{2\mu} + U(\mathfrak{r})$	$\boldsymbol{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\mathfrak{r})$

Die Vertauschungsrelationen zwischen Operatoren spielen in der Quantenmechanik eine große Rolle. Wir wollen daher diese Relationen für die in Tab. 1 angegebenen Operatoren untersuchen.

Wir führen die Bezeichnung

$$[\boldsymbol{A}, \boldsymbol{B}] \equiv \boldsymbol{AB} - \boldsymbol{BA}$$

ein, die wir im folgenden verwenden werden. Für vertauschbare Operatoren muß die Beziehung

$$[\boldsymbol{A}, \boldsymbol{B}]\psi = 0 \tag{7.10}$$

für eine beliebige Funktion ψ erfüllt sein.

Für nicht vertauschbare selbstadjungierte Operatoren gilt die Gleichung

$$[\boldsymbol{A}, \boldsymbol{B}]\psi = \mathrm{i}\boldsymbol{C}\psi. \tag{7.11}$$

Auf Grund von (7.9) ist der Operator $\boldsymbol{C}$ ebenfalls ein selbstadjungierter Operator. In Spezialfällen kann $\boldsymbol{C}$ eine Zahl sein. Zur Abkürzung der Schreibweise ersetzt man die Gleichungen (7.10) und (7.11) häufig durch die Operatorgleichungen

$$[\boldsymbol{A}, \boldsymbol{B}] = 0,$$
$$[\boldsymbol{A}, \boldsymbol{B}] = \mathrm{i}\boldsymbol{C}.$$

Natürlich kommutieren die drei Koordinatenoperatoren x, y und z, die wir kurz mit dem Buchstaben r_i $(i = 1, 2, 3)$ bezeichnen, miteinander, d. h., es ist

$$[\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_k] = 0, \quad i, k = 1, 2, 3.$$

Auch die Operatoren der Impulsprojektionen

$$\boldsymbol{p}_i = -\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial r_i}$$

kommutieren miteinander, d. h., es gilt

$$[\boldsymbol{p}_i, \boldsymbol{p}_k] = 0,$$

denn bei der Berechnung der partiellen Ableitungen $\partial^2/\partial r_i\, \partial r_k$ ist es gleichgültig, in welcher Reihenfolge die Differentiationen ausgeführt werden.

Ein Beispiel für nicht vertauschbare Operatoren sind $\boldsymbol{x}$ und $\boldsymbol{p}_x$. Wir wollen die Vertauschungsregeln zwischen diesen beiden Operatoren aufstellen und wenden zu diesem Zweck ihre Produkte auf eine beliebige Funktion von x an. So erhalten wir

$$\boldsymbol{x}\boldsymbol{p}_x f(x) = -\mathrm{i}\hbar x \frac{\partial f}{\partial x}$$

und

$$\boldsymbol{p}_x \boldsymbol{x} f(x) = -\mathrm{i}\hbar x \frac{\partial f}{\partial x} - \mathrm{i}\hbar f(x),$$

woraus sich

$$[\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}_x] f(x) = \mathrm{i}\hbar f(x) \quad \text{oder} \quad [\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}_x] = \mathrm{i}\hbar$$

ergibt.

Durch ähnliche Rechnungen kann man zeigen, daß allgemein die Vertauschungsregeln

$$[\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{p}_k] = \mathrm{i}\hbar\delta_{ik}, \quad i, k = 1, 2, 3 \tag{7.12}$$

gelten. Wir verwenden die explizite Gestalt der Operatoren für die Projektionen der Drehimpulse L_i und erhalten die Vertauschungsregeln

$$[\boldsymbol{L}_i, \boldsymbol{L}_k] = \mathrm{i}\hbar\boldsymbol{L}_l \tag{7.13}$$

für die Werte $i = 1, k = 2; l = 3; i = 2, k = 3, l = 1$ und $i = 3, k = 1, l = 2$. Die drei Vertauschungsregeln (7.13) kann man in Vektorschreibweise zusammenfassen zu

$$[\mathfrak{L} \times \mathfrak{L}] = \mathrm{i}\hbar\mathfrak{L}. \tag{7.13a}$$

Hier und im folgenden wird das Symbol $[\mathfrak{A}\times\mathfrak{B}]$ zur Bezeichnung des Vektorproduktes aus den Vektoren $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ verwendet. Ferner kann man zeigen, daß

$$[\mathfrak{L}^2, \boldsymbol{L}_i] = 0, \quad i = 1, 2, 3 \tag{7.14}$$

ist. Unter Verwendung der Vertauschungsregeln (7.12) und der Definition des Drehimpulsoperators $\mathfrak{L}$ kann man sich leicht von der Gültigkeit der folgenden Vertauschungsregeln überzeugen:

$$\left.\begin{aligned} [\boldsymbol{L}_i, \boldsymbol{r}_i] = 0, \quad [\boldsymbol{L}_i, \boldsymbol{r}_k] = \mathrm{i}\hbar\boldsymbol{r}_l, \quad [\boldsymbol{L}_k, \boldsymbol{r}_i] = -\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{r}_l, \\ [\boldsymbol{L}_i, \boldsymbol{p}_i] = 0, \quad [\boldsymbol{L}_i, \boldsymbol{p}_k] = \mathrm{i}\hbar\boldsymbol{p}_l, \quad [\boldsymbol{L}_k, \boldsymbol{p}_i] = -\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{p}_l, \end{aligned}\right\} \tag{7.15}$$

wobei $i = 1, k = 2, l = 3$ oder $i = 2, k = 3, l = 1$ oder $i = 3, k = 1, l = 2$ sind.

Die Vertauschungsregeln (7.15) kann man in Vektorschreibweise kürzer schreiben:

$$\left.\begin{aligned} [\mathfrak{L} \times \mathfrak{r}] + [\mathfrak{r} \times \mathfrak{L}] = 2\mathrm{i}\hbar\mathfrak{r}, \\ [\mathfrak{L} \times \mathfrak{p}] + [\mathfrak{p} \times \mathfrak{L}] = 2\mathrm{i}\hbar\mathfrak{p}. \end{aligned}\right\} \tag{7.15a}$$

Ferner kann man mit Hilfe der Identität

$$[\boldsymbol{A}, \boldsymbol{B}^2] = [\boldsymbol{A}, \boldsymbol{B}]\boldsymbol{B} + \boldsymbol{B}[\boldsymbol{A}, \boldsymbol{B}]$$

die folgenden Vertauschungsregeln beweisen:

$$\left.\begin{aligned} [\mathfrak{p}, \mathfrak{L}^2] = \mathrm{i}\hbar\{[\mathfrak{L} \times \mathfrak{p}] - [\mathfrak{p} \times \mathfrak{L}]\}, \\ [\mathfrak{r}, \mathfrak{L}^2] = \mathrm{i}\hbar\{[\mathfrak{L} \times \mathfrak{r}] - [\mathfrak{r} \times \mathfrak{L}]\}. \end{aligned}\right\} \tag{7.16}$$

§ 8. Eigenfunktionen und Eigenwerte von Operatoren

In § 7 ist ein Verfahren angegeben worden, wie man den Mittelwert einer beliebigen physikalischen Größe F in einem durch die Wellenfunktion ψ beschriebenen Zustand berechnen kann, wenn man den zu dieser physikalischen Größe gehörigen Operator $\boldsymbol{F}$ kennt.

Mit Hilfe der Regel (7.1) kann man nicht nur Mittelwerte berechnen, sondern auch die mittleren quadratischen Abweichungen von den Mittelwerten in dem betreffenden Zustand ψ. Wir führen

$$\Delta F = F - \langle F \rangle$$

und den zugehörigen hermiteschen Operator

$$(\Delta \boldsymbol{F}) = \boldsymbol{F} - \langle F \rangle \tag{8.1}$$

ein und haben

$$\langle (\Delta F)^2 \rangle = \int \psi^* (\Delta \boldsymbol{F})(\Delta \boldsymbol{F}) \psi \, d\tau. \tag{8.2}$$

Da der Operator $(\Delta \boldsymbol{F})$ selbstadjungiert ist, können wir (8.2) in die Gestalt

$$\langle (\Delta F)^2 \rangle = \int |(\Delta \boldsymbol{F}) \psi|^2 \, d\tau \tag{8.3}$$

bringen. Mit der Formel (8.3) kann man die mittlere quadratische Abweichung vom Mittelwert einer beliebigen physikalischen Größe in einem beliebigen, durch die Funktion ψ beschriebenen Zustand berechnen.

Mit Hilfe von (8.3) kann man auch die unbekannten Zustände bestimmen, in denen die mittlere quadratische Abweichung gleich Null ist, die Größe F also einen scharfen Wert hat. Für diese Zustände ψ ergibt (8.3) die Gleichung

$$0 = \int |(\Delta \boldsymbol{F}) \psi|^2 \, d\tau.$$

Im Integranden steht eine positiv definite Größe, daher kann das Integral nur unter der Bedingung

$$(\Delta \boldsymbol{F}) \psi = 0 \tag{8.4}$$

verschwinden. In einem Zustand ψ, der der Gleichung (8.4) genügt, hat die Größe F einen scharfen (bestimmten) Wert, d. h., es ist $F = \langle F \rangle$. Durch Einsetzen von (8.1) formen wir (8.4) um in

$$(\boldsymbol{F} - F) \psi = 0. \tag{8.5}$$

Die Gleichung (8.5) ist eine lineare homogene Gleichung in der unbekannten Funktion ψ. Da eine Wellenfunktion reale Zustände physikalischer Systeme darstellen soll, interessieren wir uns für nicht verschwindende, stetige und eindeutige Funktionen ψ als Lösungen dieser Gleichung, die homogene Randbedingungen erfüllen (d. h. Bedingungen, die auch für $\psi = 0$ erfüllt sind). Die zusätzlichen Bedingungen im Zusammenhang mit der Normierbarkeit der Funktion ψ werden wir später erörtern. Gewöhnlich führen diese Bedingungen auf die Forderung, daß das über ein endliches Raumgebiet erstreckte Integral $\int |\psi|^2 \, d\tau$ endlich ist.

Im allgemeinen hat die Gleichung (8.5) nur für ganz bestimmte Werte der physikalischen Größe F Lösungen, die die oben gestellten Bedingungen erfüllen; diese Werte sind Parameter der Gleichung (8.5). Sie bilden entweder einen Satz diskreter Werte $F_1, F_2, \ldots$ oder eine kontinuierliche Folge von Werten in einem gewissen Intervall.

Diese besonderen Werte des Parameters F heißen *Eigenwerte* des Operators $\boldsymbol{F}$; die zugehörigen Lösungen der Gleichung (8.5) sind die *Eigenfunktionen* des Operators. Die Gesamtheit der Eigenwerte eines Operators wird als dessen *Spektrum*

bezeichnet. Hat ein Operator diskrete Eigenwerte, dann sagt man, er hat ein *diskretes Spektrum.* Falls ein Operator in einem gewissen Intervall kontinuierliche Eigenwerte hat, sagt man, er hat ein *kontinuierliches Spektrum.* Es gibt auch Operatoren, deren Spektrum aus diskreten und in gewissen Intervallen aus kontinuierlichen Werten besteht.

Um die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{F}$ zu verschiedenen Eigenwerten voneinander zu unterscheiden, schreiben wir den Eigenwert als Index rechts neben die Funktion, zum Beispiel ψ_F. In einem diskreten Eigenwertspektrum kann man die Eigenwerte eines Operators numerieren: $F_1, F_2, \ldots, F_n, \ldots$ In diesem Falle bringt man zur Kennzeichnung der Eigenfunktion häufig nicht den Eigenwert, sondern nur dessen Nummer als Index an, d. h., $\psi_{F_n} \equiv \psi_n$. Die ganzen Zahlen n, die die Eigenwerte und die Eigenfunktionen festlegen, bezeichnet man als *Quantenzahlen.*

Nach dem oben Gesagten hat eine physikalische Größe in einem Zustand, der durch eine Eigenfunktion ψ_F des Operators $\boldsymbol{F}$ beschrieben wird, einen scharfen Wert — den Eigenwert dieses Operators. Dieser Schluß ist für die Interpretation der physikalischen Folgerungen aus der Quantenmechanik von sehr großer Bedeutung. Eine Messung der physikalischen Größe F im Zustand $\psi_{F'}$ ergibt mit Bestimmtheit den Wert F'. Wird der Zustand eines Systems durch eine Wellenfunktion ψ beschrieben, die keine Eigenfunktion des Operators $\boldsymbol{F}$ ist, so wird man bei Messungen der Größe F in diesem Zustand verschiedene Werte erhalten, die jeweils gleich einem der Eigenwerte des Operators $\boldsymbol{F}$ sind. Die Gesamtheit der Eigenwerte des Operators $\boldsymbol{F}$ enthält also alle möglichen Meßergebnisse für die Größe F in beliebigen Zuständen. Darin liegt der physikalische Sinn der Eigenwerte der Operatoren der Quantenmechanik.

Manchmal gehören zu einem Eigenwert eines Operators mehrere linear unabhängige Eigenfunktionen. Die zugehörige physikalische Größe hat dann in jedem Zustand, der durch diese Wellenfunktionen beschrieben wird, einen scharfen Wert. Die Zahl der Eigenfunktionen zu einem gegebenen Eigenwert bezeichnet man als den *Grad der Entartung* dieses Eigenwertes.

Im Falle einer Entartung muß man die Eigenfunktionen zu einem Eigenwert noch mit einem zweiten Index versehen; dieser nimmt die Werte 1, 2, ... bis zum Grad der Entartung an. Zum Beispiel gibt es bei einer dreifachen Entartung drei Funktionen $\psi_{F1}, \psi_{F2}, \psi_{F3}$ zu einem Eigenwert F. Wie wir später noch sehen werden, versieht man die Wellenfunktionen entarteter Zustände auch mit mehreren Indizes.

Eine sehr wichtige Eigenschaft selbstadjungierter Operatoren ist, daß sie immer reelle Eigenwerte haben. Die Eigenwerte sind gleich den Mittelwerten der entsprechenden physikalischen Größen in den Zuständen, die durch die Eigenfunktionen dieser Operatoren beschrieben werden. Da die Mittelwerte reell sind (§ 7), sind auch die Eigenwerte reell. Man kann sich auch unmittelbar an Hand der Gleichung (8.5) davon überzeugen, daß die Eigenwerte selbstadjungierter Operatoren reell sind. Dazu multiplizieren wir (8.5) mit der zu ψ konjugiert komplexen Funktion ψ^* und subtrahieren von der entstehenden Gleichung die dazu konjugiert komplexe. Den erhaltenen Ausdruck integrieren wir über alle Werte der unabhängigen Variablen und finden

$$(F - F^*) \int \psi^* \psi \, d\tau = \int \psi^* \boldsymbol{F} \psi \, d\tau - \int \psi \boldsymbol{F}^* \psi^* \, d\tau .$$

Auf Grund der Bedingung (7.4) für die Selbstadjungiertheit des Operators $\boldsymbol{F}$ erhalten wir $F = F^*$, was besagt, daß F reell ist.

Zur Erläuterung des oben Gesagten berechnen wir die Eigenwerte und die Eigenfunktionen von drei sehr einfachen Operatoren.

a) Eigenwerte und Eigenfunktionen des Operators für die Impulsprojektion $\boldsymbol{p}_x$. Die Aufgabe führt auf die Lösung der Gleichung

$$-\mathrm{i}\hbar \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} = p_x \psi(x).$$

Stetige, eindeutige und endliche Lösungen dieser Gleichung sind für alle reellen Werte von p_x im Intervall $-\infty < p_x < \infty$ möglich. Der Operator $\boldsymbol{p}_x$ hat also eine kontinuierliche Folge von Eigenwerten. Zu jedem Eigenwert $p_x = p$ gehört eine Eigenfunktion (es gibt keine Entartung)

$$\psi_p(x) = A \exp\left(\mathrm{i} \frac{p}{\hbar} x\right). \tag{8.6}$$

Diese Funktion beschreibt die Bewegung eines Teilchens auf der x-Achse mit dem scharfen Impuls p. Wie auch andere Eigenfunktionen von Operatoren mit einem kontinuierlichen Spektrum kann man die Wellenfunktionen (8.6) nicht in der üblichen Weise normieren, weil $\int |\psi_p(x)|^2 \,\mathrm{d}p = \infty$ ist. Die Wellenfunktionen (8.6) sind ein Spezialfall der Wellenfunktionen eines freien Teilchens mit scharfem Impuls, die wir in § 5 behandelt haben; dort ist ein mögliches Verfahren zur Normierung dieser Funktionen angegeben worden.

b) Eigenwerte und Eigenfunktionen des Operators für die Drehimpulsprojektion $\boldsymbol{L}_z$. Aus Tab. 1 (§ 7) entnehmen wir

$$\boldsymbol{L}_z = -\mathrm{i}\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}\right).$$

Wir gehen zu Kugelkoordinaten über (s. Anhang B) und erhalten $\boldsymbol{L}_z = -\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$. Wir haben also bei unserer Aufgabe die Gleichung

$$-\mathrm{i}\hbar \frac{\partial \psi(\varphi)}{\partial \varphi} = L_z \psi(\varphi) \tag{8.7}$$

zu lösen; die Variable φ ändert sich in den Grenzen $0 \leqq \varphi \leqq 2\pi$. Die Lösungen von (8.7) sind

$$\psi(\varphi) = A \exp\left(\mathrm{i} \frac{L_z}{\hbar} \varphi\right).$$

Damit die Funktionen ψ eindeutig sind, muß die Bedingung

$$\psi(\varphi) = \psi(\varphi + 2\pi)$$

erfüllt sein. Das ist für $L_z/\hbar = m$ mit $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \cdots$ der Fall. Das Eigenwertsspektrum des Operators $\boldsymbol{L}_z$ ist also diskret:

$$L_z = \hbar m, \; m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \cdots \tag{8.8}$$

Die nach der Vorschrift $\int_0^{2\pi} \psi_m^* \psi_m \,\mathrm{d}\varphi = 1$ normierten Eigenfunktionen $\psi_m(\varphi)$ zu den Eigenwerten (8.8) haben die Gestalt

$$\psi_m(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} e^{\mathrm{i} m \varphi}.$$

c) Eigenwerte und Eigenfunktionen des Drehimpulsquadrates. Zur Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen des Operators für das Quadrat des Drehimpulses muß man die Differentialgleichung

$$\boldsymbol{L}^2\psi = L^2\psi \tag{8.9}$$

lösen; für den Operator des Drehimpulsquadrates entnimmt man aus Tab. 1 den Ausdruck

$$\boldsymbol{L}^2 = \sum_{i=1}^{3} \boldsymbol{L}_i^2 .$$

Es ist aber bequemer, diesen Operator in Kugelkoordinaten zu schreiben (s. Anhang B):

$$\boldsymbol{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right\}. \tag{8.10}$$

Aus Gl. (8.9) wird damit

$$\left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{L^2}{\hbar^2} \right\} \psi(\theta, \varphi) = 0. \tag{8.11}$$

Wie man sieht, stimmt (8.11) mit der Gleichung für die Kugelfunktionen Y_{lm}:

$$\left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + l(l+1) \right] Y_{lm}(\theta, \varphi) = 0 ,$$

wo $l = 0, 1, 2, \ldots$ ist, überein, falls

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1) \tag{8.12}$$

ist. Die Eigenwerte des Operators für das Quadrat des Drehimpulses werden also durch die Quantenzahlen $l = 0, 1, 2, \ldots$ vermöge des Ausdrucks (8.12) bestimmt; die Eigenfunktionen dieses Operators sind die Kugelfunktionen $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ l-ter Ordnung. Zu jedem Eigenwert L^2, d. h. zu jedem Wert der Quantenzahl l, gehören dabei $2l + 1$ Kugelfunktionen Y_{lm}. Diese Funktionen unterscheiden sich in den Werten der zweiten Quantenzahl m. Die Quantenzahl l bezeichnet man als *Nebenquantenzahl*, m als *magnetische Quantenzahl*. m kann bei festem l die Werte

$$m = 0, \pm 1, \pm \cdots \pm l$$

annehmen.

Die explizite Abhängigkeit der Kugelfunktionen von den Winkeln θ und φ für positive Werte von m zeigt der Ausdruck

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \frac{\exp(\mathrm{i} m\varphi)}{\sqrt{2\pi}} \tag{8.13}$$

mit

$$\Theta_{lm}(\theta) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} (\sin\theta)^m \frac{\mathrm{d}^{l+m} (\sin\theta)^{2l}}{(\mathrm{d}\cos\theta)^{l+m}} . \tag{8.14}$$

Die reellen Funktionen Θ kann man durch die Ableitungen der Legendreschen Polynome ausdrücken

$$P_l(x) = \frac{1}{l!\, 2^l} \frac{\mathrm{d}^l}{\mathrm{d}x^l} [(x^2-1)^l] .$$

Tatsächlich ist für $m \geq 0$

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-1)^m \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right]^{1/2} \sin^m\theta \frac{\partial^m}{(\partial\cos\theta)^m} P_l(\cos\theta) . \tag{8.14a}$$

Die Kugelfunktionen für die negativen Werte $m = -1, -2, \ldots, -l$ erhält man aus der Formel

$$Y_{l,\,-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y^*_{l,\,m}(\theta, \varphi). \tag{8.15}$$

Die Kugelfunktionen sind (wie die Eigenfunktionen anderer Operatoren) nur bis auf einen willkürlichen Phasenfaktor mit dem Betrag 1 bestimmt. Zum Beispiel werden manchmal statt der Funktionen (8.13) die Funktionen

$$\widetilde{Y}_{lm}(\theta, \varphi) = \mathrm{i}^l\, Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

verwendet. In diesem Falle muß man die Gleichung (8.15) durch die Gleichung

$$\widetilde{Y}_{l,\,-m} = (-1)^{l+m}\, \widetilde{Y}^*_{l,\,-m} \tag{8.15a}$$

ersetzen. Die Kugelfunktionen sind normiert. Funktionen zu verschiedenen Quantenzahlen l und m sind orthogonal zueinander. Man kann Normierungs- und Orthogonalitätsrelationen in der Form

$$\int Y^*_{lm}(\theta, \varphi)\, Y_{l'm'}(\theta, \varphi)\, \mathrm{d}\Omega = \delta_{ll'}\delta_{mm'}, \quad \mathrm{d}\Omega = \sin\theta\, \mathrm{d}\theta\, \mathrm{d}\varphi \tag{8.16}$$

schreiben. Für $m = 0$ kann man die Kugelfunktionen über die Beziehung

$$Y_{l0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2\,l+1}{4\pi}}\, P_l(\cos\theta)$$

auf die Legendreschen Polynome $P_l(\cos\theta)$ zurückführen. Unter Verwendung von (8.13) überzeugt man sich leicht, daß die Kugelfunktionen gleichzeitig Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{L}_z = -\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}$ (der Projektion des Drehimpulses auf die z-Achse) sind; denn sie erfüllen die Gleichung

$$-\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar m\, Y_{lm}(\theta, \varphi). \tag{8.17}$$

Die Kugelfunktion $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ ist also eine Eigenfunktion des Operators für das Quadrat des Drehimpulses zu dem Eigenwert

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1).$$

Gleichzeitig ist diese Funktion eine Eigenfunktion des Operators für die Projektion des Drehimpulses auf die z-Achse zu dem Eigenwert

$$L_z = \hbar m.$$

Der zweite Index an der Wellenfunktion Y_{lm} bezeichnet also die Zustände mit verschiedenen Werten für die Projektion des Drehimpulses auf die z-Achse.

§ 9. Eigenschaften der Eigenfunktionen von Operatoren mit diskretem Spektrum

Der Operator $\boldsymbol{F}$ möge ein nicht entartetes diskretes Eigenwertspektrum F_n haben. Die Eigenfunktionen dieses Operators befriedigen dann die Gleichung

$$\boldsymbol{F}\, \psi_n = F_n\, \psi_n. \tag{9.1}$$

Wir schreiben die zu (9.1) konjugiert komplexe Gleichung für die Quantenzahl m auf:

$$\boldsymbol{F}^* \psi_m^* = F_m \psi_m^* . \tag{9.2}$$

Die Gleichungen (9.1) und (9.2) multiplizieren wir von links mit ψ_m^* bzw. ψ_n. Anschließend integrieren wir beide Seiten der neuen Gleichungen über den ganzen Variabilitätsbereich der Veränderlichen und subtrahieren die erhaltenen Gleichungen voneinander. Ferner verwenden wir die Bedingung (7.5) für den selbstadjungierten Operator $\boldsymbol{F}$ und finden

$$(F_n - F_m) \int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}\xi = 0 .$$

Für $m \neq n$ folgt aus dieser Gleichung, daß die Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten orthogonal sind, d. h., es ist

$$\int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}\xi = 0 . \tag{9.3}$$

Die Orthogonalität der Eigenfunktionen ψ_n und ψ_m des Operators $\boldsymbol{F}$ hat folgenden physikalischen Sinn: Bei einer Messung der physikalischen Größe F in diesen Zuständen erhalten wir mit Sicherheit verschiedene Werte: F_n im Zustand ψ_n und F_m im Zustand ψ_m.

Wir haben somit bewiesen, daß die Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten eines selbstadjungierten Operators orthogonal zueinander sind.

Für alle realen Systeme (d. h. für Systeme mit endlicher Reichweite der Kräfte) befindet sich die Energie eines Teilchens in Zuständen des diskreten Spektrums unbedingt in einem endlichen Volumen, d. h., die Wellenfunktionen für diese Zustände müssen außerhalb dieses Volumens hinreichend schnell abnehmen. Wäre diese Bedingung nicht erfüllt, dann könnte das Teilchen an entfernte Stellen weglaufen, wo keine Kräfte mehr vorhanden sind. Eine freie Bewegung ist aber mit beliebiger (nicht quantisierter Energie) möglich. Für die Eigenfunktionen des diskreten Spektrums hat also das Integral

$$\int |\psi_n|^2 \mathrm{d}\xi \tag{9.4}$$

über den ganzen Variabilitätsbereich der Veränderlichen in ψ_n immer einen endlichen Wert. Folglich sind die Eigenfunktionen von Operatoren mit einem diskreten Spektrum immer normierbar. Wir wollen annehmen, daß die Eigenfunktionen bereits normiert sind. Unter Beachtung von (9.3) kann man dann sagen, daß die Gesamtheit der Eigenfunktionen von Operatoren mit einem diskreten Spektrum ein *orthonormiertes Funktionensystem* bilden, d. h., sie erfüllt die Bedingungen

$$\int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}\xi = \delta_{mn} . \tag{9.5}$$

Die Eigenfunktionen von Operatoren mit einem diskreten Spektrum haben ferner folgende bemerkenswerte Eigenschaft: Die Gesamtheit aller Eigenfunktionen bildet ein *vollständiges* (abgeschlossenes) Funktionensystem; d. h., jede beliebige andere Funktion ψ, die von denselben Veränderlichen abhängt, dieselben Randbedingungen erfüllt und für die das Integral $\int |\psi|^2 \, \mathrm{d}\xi$ existiert, kann als Reihe

$$\psi(\xi) = \sum_n a_n \psi_n(\xi) \tag{9.6}$$

dargestellt werden. Die Summation erfolgt dabei über alle Werte der Quantenzahl n. Mit Hilfe von (9.5) können wir leicht ein Verfahren zur Berechnung der Entwicklungskoeffizienten in (9.6) angeben:

$$a_n = \int \psi(\xi)\psi_n^*(\xi)\mathrm{d}\xi. \tag{9.7}$$

Eine dritte Eigenschaft der Eigenfunktionen von Operatoren mit einem diskreten Spektrum wird durch die Gleichung

$$\sum_n \psi_n^*(\xi')\psi_n(\xi) = \delta(\xi' - \xi) \tag{9.8}$$

ausgedrückt. Darin bedeutet ξ die Gesamtheit aller Variablen, von denen die Funktionen ψ_n abhängen; $\delta(\xi' - \xi)$ ist die Diracsche δ-Funktion, deren Eigenschaften in Anhang A mitgeteilt werden.

Man kann (9.8) beweisen, indem man die Funktion $\delta(\xi' - \xi)$ nach dem orthonormierten Funktionensystem $\psi_n(\xi)$ entwickelt:

$$\delta(\xi' - \xi) = \sum_n a_n(\xi')\psi_n(\xi). \tag{9.9}$$

Diese Entwicklung ist ein Spezialfall von (9.6), deshalb werden die Entwicklungskoeffizienten durch (9.7) gegeben. Demnach ist

$$a_n(\xi') = \int \delta(\xi' - \xi)\psi_n^*(\xi)\,\mathrm{d}\xi = \psi_n^*(\xi')$$

und (9.8) ist bewiesen.

Ist eine Entartung vorhanden, dann genügen die Eigenfunktionen ψ_{nl} des Operators $\boldsymbol{F}$ der Gleichung

$$\boldsymbol{F}\psi_{nl} = F_n\psi_{nl}. \tag{9.10}$$

Wenn man mit dieser Gleichung ähnlich verfährt wie mit Gl. (9.1), kann man zeigen, daß die Funktionen zu verschiedenen Eigenwerten zueinander orthogonal sind, d. h., es ist

$$\int \psi_{ml}^*(\xi)\psi_{nk}(\xi)\mathrm{d}\xi = 0 \quad \text{für } m \neq n.$$

Dabei sind die Funktionen $\psi_{n1}, \psi_{n2}, \ldots, \psi_{nf}$ zu ein und demselben Eigenwert F_n im allgemeinen nicht orthogonal. Die f unabhängigen Funktionen ψ_{nl} können aber immer durch andere f unabhängige Funktionen ersetzt werden, die ebenfalls Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{F}$ und gleichzeitig orthogonal zueinander sind. Wir zeigen das am Beispiel einer zweifachen Entartung. ψ_{n1} und ψ_{n2} seien zwei normierte Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{F}$ zu dem Eigenwert F_n. Wir definieren zwei andere Funktionen

$$\varphi_1 = \psi_{n1}, \quad \varphi_2 = a(\psi_{n1} + \lambda\psi_{n2});$$

wo λ und a komplexe Zahlen sind. Da $\boldsymbol{F}$ ein linearer Operator ist, ist auch die Funktion φ_2 eine Eigenfunktion desselben zu dem gleichen Eigenwert. Jetzt kann man die Zahl λ so wählen, daß die Orthogonalitätsbedingung $\int \varphi_1^*\,\varphi_2\mathrm{d}\xi = 0$ erfüllt ist. Aus dieser Bedingung finden wir

$$\lambda^{-1} = \int \psi_{n1}^*\psi_{n2}\mathrm{d}\xi.$$

Die Konstante a wird aus der Normierungsbedingung bestimmt. Wir erhalten auf diese Weise normierte und zueinander orthogonale Eigenfunktionen φ_1 und φ_2 zu dem Eigenwert F_n.

Auf diese Weise kann man die Eigenfunktionen bei beliebigem Grad der Entartung orthogonalisieren. Wir wollen annehmen, daß diese Orthogonalisierung durchgeführt ist. Auch im Falle einer Entartung genügen dann die Eigenfunktionen den Bedingungen

$$\int \psi^*_{ml}(\xi)\psi_{nk}(\xi)\mathrm{d}\xi = \delta_{mn}\delta_{lk}. \tag{9.11}$$

Die beiden anderen Eigenschaften der Eigenfunktionen von Operatoren mit einem diskreten Spektrum kann man in der Form

$$\psi(\xi) = \sum_{n,\,l} a_{nl}\psi_{nl}(\xi) \tag{9.12}$$

schreiben mit

$$a_{nl} = \int \psi(\xi)\psi^*_{nl}(\xi)\,\mathrm{d}\xi$$

$$\sum_{n,\,l} \psi^*_{nl}(\xi')\psi_{nl}(\xi) = \delta(\xi' - \xi). \tag{9.13}$$

Die Eigenwerte der linearen selbstadjungierten Operatoren, die in der Quantenmechanik verwendet werden, sind deshalb so besonders wichtig, weil sie die möglichen Werte der entsprechenden physikalischen Größen bei einer Messung sind. Wird der Zustand eines Systems durch eine Wellenfunktion beschrieben, die eine Eigenfunktion ψ_n des Operators $\boldsymbol{F}$ ist, dann hat die physikalische Größe F in diesem Zustand einen bestimmten Wert. Bei einer Messung müssen wir daher in diesem Zustand mit Bestimmtheit den Wert F_n erhalten. Wenn die Wellenfunktion ψ nicht mit einer Eigenfunktion ψ_n des Operators $\boldsymbol{F}$ übereinstimmt, dann hat die physikalische Größe F in diesem Zustand keinen bestimmten Wert. Bei wiederholten Messungen der physikalischen Größe F in ein und demselben Zustand ψ werden wir verschiedene Werte F_n erhalten. Wiederholen wir diese Messung sehr oft, so können wir den Mittelwert $\langle F\rangle$ dieser Größe in dem betreffenden Zustand bestimmen. Dieser Mittelwert muß mit dem Wert übereinstimmen, den man aus der Beziehung

$$\langle F\rangle = \int \psi^* \boldsymbol{F}\,\psi\,\mathrm{d}\xi \tag{9.14}$$

erhält. Da die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{F}$ ein vollständiges Funktionensystem bilden, kann man ψ als Linearkombination darstellen:

$$\psi = \sum_n a_n\psi_n. \tag{9.15}$$

Wir setzen (9.15) in (9.14) ein und verwenden die Gleichung

$$\boldsymbol{F}\psi_n = F_n\psi_n$$

sowie die Orthonormiertheit der Funktionen ψ_n und finden

$$\langle F\rangle = \sum_n F_n|a_n|^2. \tag{9.16}$$

In der gleichen Weise erhalten wir aus der Normierungsbedingung der Funktion

$$1 = \int \psi^*\psi\,\mathrm{d}\xi = \sum_n |a_n|^2. \tag{9.17}$$

Diese Gleichung wird als Bedingung für die *Vollständigkeit* des Systems der Eigenfunktionen ψ_n bezeichnet. Sie dient als Kriterium dafür, daß dieses System von Eigenfunktionen für die Darstellung einer beliebigen anderen Funktion gemäß (9.15) ausreicht, ohne daß noch irgendeine linear unabhängige Funktion zu dem System hinzugenommen werden muß, die keine Eigenfunktion des Operators $\boldsymbol{F}$ ist.

Die Gleichungen (9.16) und (9.17) besagen, daß das Betragsquadrat der in (9.15) auftretenden Koeffizienten a_n die Wahrscheinlichkeit angibt, bei einer Messung der physikalischen Größe F im Zustand ψ den Wert F_n zu erhalten.

§ 10. Eigenschaften der Eigenfunktionen von Operatoren mit kontinuierlichem Spektrum

Wir wollen die Eigenschaften der Eigenfunktionen ψ_F von Operatoren mit einem kontinuierlichen Eigenwertspektrum untersuchen. In diesem Falle erfüllen die Eigenfunktionen die Gleichung

$$\boldsymbol{F}\psi_F = F\psi_F. \tag{10.1}$$

Die Eigenfunktionen des kontinuierlichen Spektrums können nicht mit einer Zahl numeriert werden. Sie werden durch den Wert der physikalischen Größe F selbst in diesem Zustand charakterisiert. Man kann deshalb sagen, daß die Eigenfunktionen von F wie von einem Parameter abhängen:

$$\psi_F(\xi) = \psi(F;\, \xi).$$

Man kann die Funktionen ψ_F nicht in der üblichen Weise normieren, da das Integral $\int |\psi_F|^2\, \mathrm{d}\xi$ divergiert. Die Divergenz dieses Integrals hängt damit zusammen, daß $|\psi_F(\xi)|^2$ im Unendlichen nicht rasch gegen Null geht. In diesem Falle ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen in einem beliebigen endlichen Volumen zu finden, unendlich klein gegenüber der Wahrscheinlichkeit, es in dem übrigen, unendlich großen Raum zu finden. Wenn sich ein Teilchen in einem Zustand ψ_F befindet, dann führt es also eine unbegrenzte (infinite) Bewegung im ganzen Raum aus, und diese Bewegung wird durch einen bestimmten Wert der physikalischen Größe F charakterisiert. Ein Beispiel für einen solchen Zustand ist der Zustand eines freien Teilchens mit einem bestimmten Impuls; dieser Zustand wird durch eine ebene Welle beschrieben:

$$\psi_p(\mathfrak{r}) = A \exp\left\{ \mathrm{i}\frac{\mathfrak{p}\mathfrak{r}}{\hbar} \right\}.$$

Die Gesamtheit der Eigenfunktionen $\psi_F(\xi)$ bildet ein vollständiges Funktionensystem. Eine beliebige normierte Funktion ψ, die von denselben Veränderlichen abhängt, kann daher als lineare Superposition von Zuständen dargestellt werden, in denen die physikalische Größe F einen bestimmten Wert hat. Da das Eigenwertspektrum kontinuierlich ist, wird diese Linearkombination durch ein Integral dargestellt:

$$\psi(\xi) = \int a_F\, \psi_F(\xi)\, \mathrm{d}F. \tag{10.2}$$

Die Eigenfunktionen ψ_F von Operatoren mit kontinuierlichem Spektrum können so gewählt werden, daß

$$|a_F|^2 \mathrm{d}F$$

die Wahrscheinlichkeit angibt, daß die physikalische Größe F im Zustand ψ einen Wert im Intervall $F, F + \mathrm{d}F$ hat. Die Bedingung für die Vollständigkeit der Eigenfunktionen ψ_F ergibt dann die Gleichung

$$\int \psi^*(\xi)\psi(\xi)\mathrm{d}\xi = \int a_F^* a_F \mathrm{d}F = 1, \tag{10.3}$$

die der Gleichung (9.17) für die Funktionen eines diskreten Spektrums entspricht. In das erste Integral setzen wir den Wert für $\psi^*(\xi)$ aus (10.2) ein und ändern die Integrationsreihenfolge; so bekommen wir

$$\int a_F^* \left\{ \int \psi(\xi)\psi_F^*(\xi)\mathrm{d}\xi - a_F \right\} \mathrm{d}F = 0.$$

Damit diese Gleichung erfüllt ist, muß

$$a_F = \int \psi(\xi)\psi_F^*(\xi)\,\mathrm{d}\xi \tag{10.4}$$

sein. Die Koeffizienten a_F werden also nach derselben Regel berechnet wie die Koeffizienten a_n im Falle eines diskreten Spektrums.

Setzen wir in (10.4) den Wert für $\psi(\xi)$ aus (10.2) ein, so erhalten wir

$$a_F = \int a_{F'} \psi_{F'}(\xi)\psi_F^*(\xi)\,\mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}F'.$$

Diese Gleichung kann nur dann für beliebige Koeffizienten a_F erfüllt sein, wenn

$$\int \psi_{F'}(\xi)\psi_F^*(\xi)\,\mathrm{d}\xi = \delta(F' - F) \tag{10.5}$$

ist. Die Beziehung (10.5) ist die Normierungsvorschrift für die Eigenfunktionen eines kontinuierlichen Spektrums. Auf Grund dieser Beziehung kann man $|a_F|^2\,\mathrm{d}F$ als die Wahrscheinlichkeit interpretieren, für die physikalische Größe F einen Wert im Intervall $F, F + \mathrm{d}F$ zu finden. Aus (10.5) folgt, daß die Eigenfunktionen von Operatoren mit einem kontinuierlichen Spektrum für $F \neq F'$ orthogonal zueinander sind; für $F = F'$ divergiert das Integral (10.5).

Die Normierung der Eigenfunktionen von Operatoren mit einem kontinuierlichen Spektrum nach der Vorschrift (10.5) bezeichnet man als *Normierung auf eine δ-Funktion.* Die Beziehung (10.5) tritt hier an die Stelle der Orthogonalitätsrelation (9.5), die für die Eigenfunktionen eines diskreten Spektrums gilt.

Als Beispiel wollen wir die Eigenfunktionen des Impulsoperators

$$\psi_{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp\left(\mathrm{i}\frac{\mathfrak{p}\mathfrak{r}}{\hbar}\right)$$

auf eine δ-Funktion normieren. Unter Verwendung der Formel $\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\mathrm{d}x = 2\pi\delta(k)$ (s. Anhang A) kann man sich leicht davon überzeugen, daß diese Funktionen die Normierungsvorschrift

$$\int \psi_{\mathfrak{p}'}^*(\mathfrak{r})\,\psi_{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r})\,\mathrm{d}\tau = \delta(\mathfrak{p} - \mathfrak{p}')$$

erfüllen.

Der Ortsoperator $\hat{\mathfrak{r}} = \mathfrak{r}$ hat ebenfalls ein kontinuierliches Spektrum. Wir erinnern uns daran, daß die Anwendung des Ortsoperators auf eine Funktion einfach die Multiplikation dieser Funktion mit $\mathfrak{r}$ bedeutet. Nach der allgemeinen Regel (8.5) werden die Eigenwerte und die Eigenfunktionen des Ortsoperators aus der Gleichung

$$\mathfrak{r}\psi_{\mathfrak{r}'}(\mathfrak{r}) = \mathfrak{r}'\psi_{\mathfrak{r}'}(\mathfrak{r})$$

bestimmt. Diese Gleichung hat für beliebige Werte von $\mathfrak{r}'$ Lösungen; die auf eine δ-Funktion normierten Lösungen sind selbst eine δ-Funktion, d. h., es ist

$$\psi_{\mathfrak{r}'}(\mathfrak{r}) = \delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}').$$

Die Koeffizienten $a_{\mathfrak{r}}$, in der Entwicklung einer beliebigen normierten Funktion ψ nach den Eigenfunktionen des Ortsoperators

$$\psi(\mathfrak{r}) = \int a_{\mathfrak{r}'}\psi_{\mathfrak{r}'}(\mathfrak{r})\,d\tau'$$

werden nach der allgemeinen Vorschrift (10.4) bestimmt:

$$a_{\mathfrak{r}'} = \int \psi(\mathfrak{r})\,\delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')\,d\tau = \psi(\mathfrak{r}').$$

Demzufolge ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens im Volumen $d\tau$ gleich

$$|a_{\mathfrak{r}}|^2\,d\tau = |\psi(\mathfrak{r})|^2\,d\tau,$$

was bereits in § 4 angegeben worden ist.

Außer der Beziehung (10.5) genügen die Eigenfunktionen eines kontinuierlichen Spektrums noch einer Relation, die für sie ähnliche Bedeutung hat wie Gl. (9.8) für die Funktionen eines diskreten Spektrums. Um diese Beziehung abzuleiten, setzen wir (10.4) in (10.2) ein und erhalten

$$\psi(\xi) = \int \psi(\xi')\,\psi_F^*(\xi')\,\psi_F(\xi)\,d\xi'\,dF.$$

Damit diese Gleichung für beliebige Funktionen $\psi(\xi)$ erfüllt ist, muß die folgende Beziehung gelten:

$$\int \psi_F^*(\xi')\,\psi_F(\xi)\,dF = \delta(\xi'-\xi). \tag{10.6}$$

Man kann zwar die Eigenfunktionen ψ_F von Operatoren mit einem kontinuierlichen Spektrum nicht wie die Funktionen eines diskreten Spektrums nach der üblichen Vorschrift normieren. Doch kann man aus den ψ_F neue Größen — „*Eigendifferentiale*" — (Wellenpakete) bilden, die die Eigenschaften der Eigenfunktionen eines diskreten Spektrums haben. Die Eigendifferentiale werden durch die Gleichung

$$\Delta_k\psi(\xi) = \int_{F_k}^{F_k+\Delta F_k} \psi_F(\xi)\,dF \tag{10.7}$$

definiert; ΔF_k ist das endliche, aber beliebig kleine Intervall zwischen den beiden Werten F_k und F_{k+1} der physikalischen Größe. Man kann zeigen, daß die Eigendifferentiale zu verschiedenen Intervallen die Orthogonalitätseigenschaft

$$\int (\Delta_k\psi(\xi))^*\,(\Delta_l\psi(\xi))\,d\xi = 0 \text{ für } l \neq k$$

haben. Ferner kann man die Eigendifferentiale so normieren, daß

$$\lim_{\Delta F_k \to 0} \frac{1}{\Delta F_k} \int |\Delta_k\psi(\xi)|^2\,d\xi = 1$$

ist. Die Einführung der Eigendifferentiale erschwert aber die praktische Anwendung der Theorie sehr, deshalb werden die Eigenfunktionen eines kontinuierlichen Spektrums normalerweise auf eine δ-Funktion normiert.

Ein drittes Verfahren zur Normierung der Eigenfunktionen eines kontinuierlichen Spektrums besteht darin, daß man das kontinuierliche Spektrum künstlich in ein diskretes überführt, indem man die Eigenfunktionen in einem beliebig großen, aber endlichen Würfel mit dem Volumen L^3 definiert und fordert, daß sie in Richtung aller drei Würfelkanten mit der Periode L periodisch sind. Geht man schließlich zur Grenze $L \to \infty$ über, so erhält man dieselben Ergebnisse wie bei den beiden anderen Normierungsvorschriften.

Es gibt auch Operatoren, die sowohl ein diskretes als auch ein kontinuierliches Spektrum haben. Die Eigenfunktionen des kontinuierlichen Spektrums sind in diesem Falle orthogonal zu den Eigenfunktionen des diskreten Spektrums. Beide Arten von Funktionen haben die oben besprochenen Eigenschaften mit der einen Ausnahme, daß das vollständige Funktionensystem erst durch die Gesamtheit der Eigenfunktionen beider Spektren zusammen gebildet wird. Die Entwicklung einer beliebigen Wellenfunktion nach den Eigenfunktionen eines solchen Operators hat daher die Gestalt

$$\psi(\xi) = \sum_n a_n \psi_n(\xi) + \int a_F \psi_F(\xi)\, \mathrm{d}F.$$

Die Summe wird über das ganze diskrete, das Integral über das ganze kontinuierliche Spektrum erstreckt. Wenn die Funktion $\psi(\xi)$ auf 1 normiert ist, wird die Vollständigkeitsbedingung für die Eigenfunktionen erfüllt:

$$\sum_n |a_n|^2 + \int |a_F|^2 \mathrm{d}F = 1.$$

An die Stelle von (9.8) und (10.5) tritt in diesem Falle die Beziehung

$$\sum_n \psi_n^*(\xi')\psi_n(\xi) + \int \psi_F^*(\xi')\psi_F(\xi)\, \mathrm{d}F = \delta(\xi' - \xi).$$

§ 11. Bedingungen dafür, daß mehrere physikalische Größen in einem Zustand scharfe Werte haben können

In den vorangegangenen Paragraphen ist gezeigt worden, daß die physikalische Größe F in einem gewissen Zustand einen scharfen Wert hat, wenn die Wellenfunktion für diesen Zustand eine Eigenfunktion des Operators $\boldsymbol{F}$ ist. Falls die Wellenfunktion eines gewissen Zustandes gleichzeitig Eigenfunktion mehrerer Operatoren ist, haben in diesem Zustand alle zu diesen Operatoren gehörigen physikalischen Größen scharfe Werte.

Im Zustand eines freien Teilchens, der durch die Wellenfunktion

$$\psi_{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp\left(\mathrm{i}\frac{\mathfrak{p}\mathfrak{r}}{\hbar}\right)$$

beschrieben wird, haben zum Beispiel der Impuls $\mathfrak{p}$ und die kinetische Energie $p^2/2\mu$ scharfe Werte, denn diese Funktion ist gleichzeitig Eigenfunktion des

Impulsoperators $\mathfrak{p}$ und des Operators für die kinetische Energie $-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$. In diesem Zustand haben aber das Drehimpulsquadrat und die Projektion des Drehimpulses auf eine Koordinatenachse keine scharfen Werte, weil die Funktion $\psi_{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r})$ keine Eigenfunktion der entsprechenden Operatoren ist. In Kapitel VI werden wir zeigen, daß es auch Zustände gibt, in denen die kinetische Energie, das Quadrat des Drehimpulses und dessen Projektion gleichzeitig bestimmte Werte haben; dann hat jedoch der Impuls des Teilchens keinen scharfen Wert.

Je nach dem Zustand eines Systems können also diese oder jene physikalischen Größen scharfe Werte haben. Die Erfahrung lehrt aber, daß es auch physikalische Größen gibt, die in keinem einzigen Zustand eines Systems gleichzeitig scharfe Werte haben können. Diese Besonderheit einiger physikalischer Größen, die objektive Gesetzmäßigkeiten der atomaren Erscheinungen widerspiegelt (d. h. Eigenschaften der Mikroobjekte und deren Wechselwirkungen untereinander und mit den Körpern der Umgebung), muß in den Eigenschaften der Operatoren der Quantenmechanik ihren Ausdruck finden. Diese Eigenschaften sollen jetzt untersucht werden.

Wir werden zeigen: Wenn zwei physikalische Größen F_n und M_n gleichzeitig scharfe Werte haben können, dann müssen die zugehörigen Operatoren miteinander vertauschbar sein. Nach Obigem ist die Behauptung, daß die physikalischen Größen F_n und M_n in einem Zustand scharfe Werte haben, der Behauptung äquivalent, daß die Funktion ψ_n eine Eigenfunktion der Operatoren $\boldsymbol{F}$ und $\boldsymbol{M}$ ist. Mathematisch wird das durch die Gleichungen

$$\boldsymbol{F}\psi_n = F_n\psi_n,$$
$$\boldsymbol{M}\psi_n = M_n\psi_n$$

ausgedrückt. Wir multiplizieren die erste Gleichung von links mit dem Operator $\boldsymbol{M}$, die zweite Gleichung mit $\boldsymbol{F}$ und subtrahieren die entstandene zweite Gleichung von der ersten. Ferner beachten wir, daß F_n und M_n Zahlen sind, die man vertauschen kann, und finden

$$(\boldsymbol{MF} - \boldsymbol{FM})\,\psi_n = (F_nM_n - M_nF_n)\,\psi_n = 0; \tag{11.1}$$

Da man eine beliebige Funktion als Linearkombination der Eigenfunktionen ψ_n darstellen kann, erhalten wir unter Berücksichtigung von (11.1)

$$(\boldsymbol{MF} - \boldsymbol{FM})\,\psi = \sum_n a_n(\boldsymbol{MF} - \boldsymbol{FM})\,\psi_n = 0; \tag{11.2}$$

Gleichung (11.2) besagt, daß die Operatoren $\boldsymbol{F}$ und $\boldsymbol{M}$ vertauschbar sind. Diese Eigenschaft kann auch durch die Operatorgleichung

$$\boldsymbol{MF} - \boldsymbol{FM} = 0 \tag{11.3}$$

ausgedrückt werden. Die Operatorgleichung (11.3) besagt, daß die Anwendung der Operatoren auf der rechten und auf der linken Seite der Gleichung auf eine beliebige Funktion ψ dasselbe ergibt.

Wir haben somit den Satz bewiesen: Damit physikalische Größen in einem Zustand gleichzeitig scharfe Werte haben können, müssen die Operatoren dieser Größen miteinander vertauschbar sein.

Es sei jedoch bemerkt, daß in besonderen Zuständen mehrere physikalische Größen auch dann gleichzeitig gewisse ausgewählte Werte haben können, wenn ihre Operatoren nicht miteinander kommutieren. So sind zum Beispiel in den Zuständen mit dem Drehimpuls Null gleichzeitig auch alle drei Projektionen Null, obwohl die Operatoren für die Projektionen des Drehimpulses nicht miteinander vertauschbar sind (s. (7.13)). Im allgemeinen, für von Null verschiedenen Drehimpuls, haben die drei Projektionen nicht gleichzeitig scharfe Werte. In diesem Zusammenhang darf man niemals von einer bestimmten Richtung des Drehimpulsvektors im Raum sprechen. Nur das Quadrat des Drehimpulses (d. h. die Länge des Vektors $\mathfrak{L}$) und eine der Projektionen, zum Beispiel L_z, können gleichzeitig scharfe Werte haben, weil die Operatoren dieser Größen miteinander kommutieren: $[\boldsymbol{L}^2, \boldsymbol{L}_z] = 0$. Zur „anschaulichen" Erklärung der Eigenschaften des Drehimpulses kann man sagen, daß der Drehimpulsvektor mit dem Betrag $|\mathfrak{L}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ immer um eine gewisse Richtung (zum Beispiel um die z-Achse) präzessiert, so daß die Projektion auf diese Richtung $\hbar m$ ist mit $m = 0, \pm 1, \ldots, \pm l$. Die Mittelwerte der beiden anderen Projektionen sind Null ($\langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = 0$). Dabei muß man aber bedenken, daß dieses „anschauliche" Bild nur eine Illustration ist und die Eigenschaften des Drehimpulses nicht vollständig wiedergibt.

Man kann auch den umgekehrten Satz beweisen: Wenn zwei Operatoren $\boldsymbol{F}$ und $\boldsymbol{M}$ miteinander vertauschbar sind, dann haben sie ein gemeinsames System von Eigenfunktionen. Der Beweis dieses Satzes ist sehr einfach, wenn die beiden Operatoren ein System nicht entarteter Eigenfunktionen haben. Es möge Gl. (11.3) gelten, und die ψ_n sollen das vollständige System der Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{M}$ bilden, d. h., $\boldsymbol{M}\psi_n = M_n\psi_n$. Wir wenden auf diese Gleichung den Operator $\boldsymbol{F}$ an und benutzen (11.3); so finden wir

$$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{F}\psi_n) = M_n(\boldsymbol{F}\psi_n).$$

Aus der letzten Gleichung folgt, daß die Funktion $\boldsymbol{F}\psi_n$ die Eigenfunktion des Operators $\boldsymbol{M}$ zum Eigenwert M_n ist. Da die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{M}$ nach Voraussetzung nicht entartet sind, kann sich die Funktion $\boldsymbol{F}\psi_n$ von der Eigenfunktion ψ_n dieses Operators nur um einen Zahlenfaktor unterscheiden. Bezeichnen wir diesen Faktor mit F_n, dann muß die Gleichung

$$\boldsymbol{F}\psi_n = F_n\psi_n$$

erfüllt sein. Diese Gleichung besagt aber, daß die Funktionen ψ_n Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{F}$ sind.

Wenn die Operatoren entartete Eigenwerte haben, werden die Eigenfunktionen ψ_{nk} des Operators $\boldsymbol{M}$ im allgemeinen keine Eigenfunktionen des mit $\boldsymbol{M}$ vertauschbaren Operators $\boldsymbol{F}$ sein. Man kann aber zeigen, daß man auch in diesem Falle aus den Funktionen ψ_{nk} immer solche Linearkombinationen,

$$\Phi_{nl} = \sum_k a_{lk}\psi_{nk},$$

bilden kann, die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{F}$ sind.

Haben einige physikalische Größen im Zustand ψ scharfe Werte, so ist eine gleichzeitige Messung aller dieser Größen möglich. Mit anderen Worten: Die gleichzeitige Messung physikalischer Größen, die zu kommutierenden Operatoren gehören, bewirkt keine gegenseitigen Beeinflussungen.

§ 12. Methoden zur Bestimmung des quantenmechanischen Zustandes eines Systems

Im vorigen Paragraphen haben wir bemerkt, daß der Zustand eines quantenmechanischen Systems durch eine Hilfsgröße bestimmt wird — durch die Wellenfunktion (oder den Zustandsvektor) ψ. Das Grundpostulat der Quantenmechanik besagt, daß durch die Angabe der Wellenfunktion alle Eigenschaften eines Systems in dem betreffenden Zustand vollständig bestimmt sind.

Wir wollen uns jetzt mit der Frage befassen, wie man die Wellenfunktion zu einem gegebenen Zustand bestimmen kann. In der klassischen Physik wird der Zustand eines Systems durch die Angabe aller unabhängigen physikalischen Größen vollständig bestimmt; die Anzahl dieser Größen ist doppelt so groß wie die der Freiheitsgrade des Systems. Zum Beispiel wird der Bewegungszustand eines Teilchens in jedem Zeitpunkt durch die Angabe von sechs Größen festgelegt: drei Ortskoordinaten und drei Impulskomponenten. Der Zustand eines Systems aus N Teilchen wird durch die Angabe von $6N$ Größen bestimmt.

Wie wir im vorhergehenden Paragraphen gesehen haben, können in quantenmechanischen Systemen nicht alle physikalischen Größen gleichzeitig bestimmte Werte haben. Zum Beispiel können x und p_x in einem beliebigen Zustand nicht gleichzeitig scharfe Werte haben, weil die Operatoren dieser Größen nicht miteinander vertauschbar sind. In der Quantenmechanik wird daher der Zustand eines Systems unter bestimmten äußeren Bedingungen, die von makroskopischen Parametern abhängen (vom Volumen, von äußeren Feldern u. a.), durch die Werte der unabhängigen physikalischen Größen charakterisiert, die gleichzeitig bestimmte Werte haben können. Mit anderen Worten: In der Quantenmechanik wird der Zustand eines Systems durch die Werte der unabhängigen physikalischen Größen festgelegt, deren Operatoren miteinander vertauschbar sind.

Der Zustand eines freien Teilchens kann in verschiedener Weise festgelegt werden. Die einfachsten Beschreibungen sind:

a) die Angabe der drei Impulskomponenten p_x, p_y, p_z; in diesem Zustand hat auch die Energie des Systems einen bestimmten Wert; dieser hängt aber vom Impuls ab, weil $E = p^2/2\mu$ ist;

b) die Angabe der Energie des Teilchens, des Quadrates des Drehimpulses und der Projektion des Drehimpulses auf eine gewisse Richtung (s. § 35).

Die Zahl der unabhängigen physikalischen Größen, die in der Quantenmechanik den Zustand eines Systems festlegen, heißt die *Zahl der Freiheitsgrade* des Systems. Im allgemeinen wird die Zahl der Freiheitsgrade von Quantenobjekten experimentell bestimmt. In einigen quantenmechanischen Systemen stimmt sie mit der Zahl der Freiheitsgrade des entsprechenden klassischen Systems überein.

Sind die Werte aller unabhängigen physikalischen Größen, die in einem gegebenen Zustand einen bestimmten Wert haben, bekannt, so muß die Wellenfunktion dieses Zustandes eine Eigenfunktion aller Operatoren für diese physikalischen Größen sein. Wird zum Beispiel einem Teilchen in einem Beschleuniger der Impuls $\mathfrak{p}$ erteilt, dann wird der Zustand dieses Teilchens in freier Bewegung durch eine ebene Welle

$$\psi_{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp\left(i \frac{\mathfrak{p}\mathfrak{r}}{\hbar}\right)$$

beschrieben, weil die Funktion $\psi_{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r})$ die Eigenfunktion des Impulsoperators zum Eigenwert $\mathfrak{p}$ ist. Haben wir festgestellt, daß ein Teilchen in einem gewissen Zustand den Drehimpuls $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ und die Projektion des Drehimpulses $L_z = \hbar m$ hat, so wird die Abhängigkeit der Wellenfunktion von den Winkeln θ und φ durch die Kugelfunktion $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ gegeben; die $\mathfrak{r}$-Abhängigkeit wird durch den Wert der Energie in diesem Zustand bestimmt. In Kapitel VI werden wir konkrete Beispiele für die Bestimmung solcher Wellenfunktionen kennenlernen.

Es sei bemerkt, daß Zustände $\psi_{F'}$ mit bestimmten Werten (F') der physikalischen Größe F, deren Operator ein kontinuierliches Spektrum hat, nicht exakt realisiert werden können. Praktisch kann man nur erreichen, daß sich das System in einem Zustand befindet, in dem die Werte von F hinreichend nahe an F' liegen. Zustände mit einem streng vorgegebenen Eigenwert in einem kontinuierlichen Spektrum sind also eine mathematische Idealisierung. Diese Idealisierung ist sehr nützlich, weil sie die Rechnungen beträchtlich vereinfacht; in einigen Fällen (zum Beispiel in der strengen Streutheorie) muß man aber von dieser Idealisierung abgehen oder Zusatzhypothesen heranziehen (adiabatisches Ein- und Ausschalten der Wechselwirkung in der Streutheorie).

Möglicherweise hängt der Umstand, daß die Eigenfunktionen von Operatoren mit einem kontinuierlichen Spektrum nicht normierbar sind $\left(\int|\psi_F(\xi)|^2 d\xi = \infty\right)$, damit zusammen, daß die entsprechenden Zustände nicht realisiert werden können. Praktisch kann man nur Zustände realisieren, für die der Wert von F in einem gewissen Intervall F, $F + \Delta F$ liegt. Diese Zustände werden durch Wellenpakete vom Typ (10.7) beschrieben, die normierbar sind.

Die Wahl der unabhängigen physikalischen Größen zur Festlegung des Zustandes eines quantenmechanischen Systems hängt von den Eigenschaften des Systems und von dessen Zustand ab. Zu jedem Satz von unabhängigen Größen (die zur Bestimmung des Zustandes verwendet werden) gehören eigene Wellenfunktionen, die von entsprechenden Veränderlichen abhängen. Als unabhängige Veränderliche der Wellenfunktionen kann man die Koordinaten x, y, z oder die Impulse p_x, p_y, p_z oder andere Sätze von physikalischen Größen wählen. Die Möglichkeit, Zustände durch verschiedenartige Wellenfunktionen beschreiben zu können, wird in Kapitel IV behandelt. Vorläufig verwenden wir zur Beschreibung des Zustandes eines quantenmechanischen Systems nur Ortsfunktionen (*Ortsdarstellung*).

Manchmal haben entweder alle oder einige der unabhängigen physikalischen Größen, die zur Bestimmung eines Zustandes notwendig sind, in einem gewissen Zustand des quantenmechanischen Systems keine bestimmten Werte. Ein solcher Zustand ist zum Beispiel die freie Bewegung eines Teilchens, die durch ein Wellenpaket (3.2) als Wellenfunktion beschrieben wird. In diesem Zustand ist $p_x = p_y = 0$, aber p_z hat keinen bestimmten Wert. Im allgemeinen kann man die Wellenfunktionen solcher Zustände als Superposition von Eigenfunktionen gewisser Operatoren darstellen:

$$\psi = \sum_n a_n \psi_n + \int a_F \psi_F \, dF. \tag{12.1}$$

Hat der Zustand eines Systems nur drei Freiheitsgrade, so hängt die Wellenfunktion nur vom Orstvektor $\mathfrak{r}$ ab. In diesem Falle kann die Wellenfunktion

durch Messung der Wahrscheinlichkeitsdichte in jedem Raumpunkt bis auf einen Phasenfaktor mit dem Betrag 1 bestimmt werden.

Auf Grund von

$$\varrho(\mathfrak{r}) = |\psi(\mathfrak{r})|^2$$

haben wir tatsächlich

$$\psi(\mathfrak{r}) = e^{i\alpha(\mathfrak{r})}\sqrt{\varrho(\mathfrak{r})},$$

wobei $\alpha(\mathfrak{r})$ eine beliebige reelle Funktion von $\mathfrak{r}$ ist. Die durch eine Wellenfunktion beschriebenen Zustände eines quantenmechanischen Systems heißen *reine* Zustände. Sie entsprechen einer maximal vollständigen Kenntnis des quantenmechanischen Systems.

Schließlich gibt es in der Quantenmechanik auch solche Zustände, denen man keine Wellenfunktion zuordnen kann. Ein Beispiel hierfür sind die Zustände, die durch einen Satz von Zahlen $|a_n|^2$ und $|a_F|^2$ gegeben werden, d. h. durch die Wahrscheinlichkeiten der Zustände mit bestimmten Werten der entsprechenden physikalischen Größen F. In diesem Falle kann man keine Funktion ψ vom Typ (12.1) konstruieren, weil die Kenntnis der Betragsquadrate der Koeffizienten a_n und a_F nicht die Phasenbeziehungen zwischen den verschiedenen Eigenfunktionen ψ_n enthält, die zur Bestimmung der Funktionen (12.1) wesentlich sind. Zustände, denen man keine Wellenfunktion zuordnen kann, bezeichnet man als *gemischte* Zustände. In § 14 werden wir Verfahren zur Behandlung von gemischten Zuständen kennenlernen, die auf der Einführung der *Dichtematrix* beruhen. Mit Hilfe der Dichtematrix kann man die Mittelwerte und die Wahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Werte der physikalischen Größen berechnen, die das System charakterisieren. In diesem Buch werden wir uns hauptsächlich mit reinen Zuständen befassen, d. h. mit Zuständen, die durch Wellenfunktionen beschrieben werden; deshalb werden wir diese einfach als *Zustände eines Systems* bezeichnen.

Die Zustände quantenmechanischer Systeme werden also durch bestimmte äußere Bedingungen festgelegt, die von makroskopischen Parametern abhängen (äußere Felder). Zum Beispiel wird der Zustand eines freien Elektrons mit einem bestimmten Impuls in einem Vakuumrohr durch vorhergehende Beschleunigung in einem elektrischen Feld realisiert. Zu jedem Zustand eines Systems gehört eine Wellenfunktion. Die Gestalt der Wellenfunktion hängt von den Größen ab, die in dem betreffenden Zustand bestimmte Werte haben. Die Wellenfunktion bestimmt die möglichen Ergebnisse der verschiedenen Wechselwirkungen des Systems, das sich in einem solchen fixierten Zustand mit anderen Körpern befindet. Die Messung einer physikalischen Größe in dem System ist eine solche Wechselwirkung.

Erhalten wir bei wiederholter Messung der Größe F in einem System, das vor jeder neuen Messung wieder in den Ausgangszustand zurück gebracht wird, einen einzigen Wert, so sagen wir, daß die betreffende physikalische Größe im Zustand vor der Messung einen scharfen Wert hatte. Ergibt sich bei wiederholten Messungen unter denselben Bedingungen und mit demselben Anfangszustand ein ganzer Satz verschiedener Werte für eine physikalische Größe, dann deutet das darauf hin, daß diese physikalische Größe in diesem Zustand keinen bestimmten Wert hat. Aus der Wellenfunktion eines solchen Zustandes kann man die Wahrscheinlichkeit der Meßergebnisse berechnen.

Die Aussagen der Quantenmechanik werden also geprüft, indem man eine Messung unter denselben Bedingungen mehrfach wiederholt. Die Quantenmechanik, die die objektiven Gesetzmäßigkeiten eines einzelnen Systems unter bestimmten makroskopischen Verhältnissen wiedergibt, liefert demzufolge Aussagen, die durch viele identische Versuche oder durch ein Experiment an einer großen Gesamtheit gleichartiger, nicht wechselwirkender Systeme geprüft werden.

§ 13. Die Unschärferelationen für physikalische Größen

In § 11 haben wir festgestellt, daß zwei physikalische Größen in einem Zustand nicht gleichzeitig scharfe Werte haben können, wenn ihre Operatoren nicht miteinander kommutieren. Jetzt werden wir zeigen, daß man aus den Vertauschungsrelationen zweier nichtkommutierender Operatoren eine Ungleichung herleiten kann, der die mittleren quadratischen Abweichungen dieser Größen von ihren Mittelwerten genügen müssen.

$\boldsymbol{K}$ und $\boldsymbol{F}$ seien zwei selbstadjungierte Operatoren, die der Vertauschungsrelation

$$[\boldsymbol{K},\ \boldsymbol{F}] = \mathrm{i}\boldsymbol{M} \tag{13.1}$$

genügen; $\boldsymbol{M}$ ist ebenfalls ein selbstadjungierter Operator. Im Spezialfall $\boldsymbol{K} = x$ und $\boldsymbol{F} = \boldsymbol{p}_x$ ist der Operator $\boldsymbol{M}$ gleich der Konstanten $\hbar$ (§ 7).

Die diesen Operatoren entsprechenden physikalischen Größen haben in einem beliebigen Zustand ψ die Mittelwerte

$$\langle K\rangle = \int \psi^* \boldsymbol{K} \psi \,\mathrm{d}\tau, \quad \langle F\rangle = \int \psi^* \boldsymbol{F} \psi \,\mathrm{d}\tau .$$

Wir führen jetzt die Operatoren

$$\Delta\boldsymbol{K} = \boldsymbol{K} - \langle K\rangle, \quad \Delta\boldsymbol{F} = \boldsymbol{F} - \langle F\rangle \tag{13.2}$$

ein. Durch Einsetzen dieser Ausdrücke in (13.1) überzeugen wir uns davon, daß die neuen Operatoren (13.2) derselben Vertauschungsregel genügen, d. h.,

$$[\Delta\boldsymbol{K},\ \Delta\boldsymbol{F}] = \mathrm{i}\boldsymbol{M}. \tag{13.3}$$

Weiter betrachten wir das Hilfsintegral, das von dem willkürlichen reellen Parameter α abhängt:

$$I(\alpha) = \int |(\alpha\,\Delta\boldsymbol{K} - \mathrm{i}\,\Delta\boldsymbol{F})\psi|^2 \,\mathrm{d}\tau \geqq 0 . \tag{13.4}$$

Da die Operatoren $\Delta\boldsymbol{K}$ und $\Delta\boldsymbol{F}$ selbstadjungiert sind, können wir dieses Integral in die Gestalt

$$I(\alpha) = \int \psi^* (\alpha\,\Delta\boldsymbol{K} + \mathrm{i}\,\Delta\boldsymbol{F})\,(\alpha\,\Delta\boldsymbol{K} - \mathrm{i}\,\Delta\boldsymbol{F})\psi \,\mathrm{d}\tau \geqq 0$$

bringen. Wir multiplizieren die Klammern im Integranden aus und wenden die Vertauschungsregel (13.3) an; so gelangen wir zu

$$(\alpha\,\Delta\boldsymbol{K} + \mathrm{i}\,\Delta\boldsymbol{F})\,(\alpha\,\Delta\boldsymbol{K} - \mathrm{i}\,\Delta\boldsymbol{F}) = \alpha^2(\Delta\boldsymbol{K})^2 + \alpha\boldsymbol{M} + (\Delta\boldsymbol{F})^2 .$$

Jetzt benutzen wir die Definition der Mittelwerte und formen das Integral um:

$$I(\alpha) = \langle(\Delta K)^2\rangle \left[\alpha + \frac{\langle M\rangle}{2\langle(\Delta K)^2\rangle}\right]^2 + \langle(\Delta F)^2\rangle - \frac{\langle M\rangle^2}{4\langle(\Delta K)^2\rangle} \geqq 0. \qquad (13.5)$$

Soll die Ungleichung (13.5) für beliebige Werte des Parameters α erfüllt sein, so muß die Ungleichung

$$\langle(\Delta F)^2\rangle \langle(\Delta K)^2\rangle \geqq \frac{1}{4} \langle M\rangle^2 \qquad (13.6)$$

gelten, die man die *Unschärferelation* für die physikalischen Größen F und K nennt.

Speziell für $\boldsymbol{K} = x$ und $\boldsymbol{F} = \boldsymbol{p}_x$ erhalten wir die bekannte *Heisenbergsche Unschärferelation* (1927)

$$\langle(\Delta p_x)^2\rangle \langle(\Delta x)^2\rangle \geqq \frac{\hbar^2}{4}. \qquad (13.7)$$

Aus (13.7) entnehmen wir: Wenn der Impuls in einem gewissen Zustand einen scharfen Wert hat ($\langle(\Delta p_x)^2\rangle = 0$), dann ist der Ort x in diesem Zustand vollkommen unbestimmt ($\langle(\Delta x)^2\rangle = \infty$); wenn umgekehrt der Ort genau bestimmt ist, dann ist der Impuls völlig unbestimmt. Es gibt auch Zustände, in denen beide Größen nicht scharf sind (Wellenpaket); die Unschärfen in den Werten für diese Größen sind dann durch die Ungleichung (13.7) miteinander verknüpft (s. zum Beispiel (3.4)).

Die Unschärferelation (13.7) wird häufig zur Abschätzung des Mittelwertes der kinetischen Energie eines Teilchens benutzt, das sich in einem gewissen endlichen Volumen bewegt. In diesem Falle kann man $\langle x\rangle = \langle p\rangle = 0$ setzen, und es sind $\langle(\Delta x)^2\rangle = \langle x^2\rangle$ und $\langle(\Delta p)^2\rangle = \langle p^2\rangle$. Wenn a die lineare Ausdehnung des Volumens ist, haben wir

$$\langle E_{\text{kin}}\rangle = \frac{\langle p^2\rangle}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{8ma^2}. \qquad (13.8)$$

Für $\boldsymbol{K} = \varphi$ und $\boldsymbol{F} = \boldsymbol{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$ ist $[\varphi, \boldsymbol{L}_z] = i\hbar$, und die Ungleichung (13.6) erhält die Gestalt

$$\langle(\Delta\varphi)^2\rangle \langle(\Delta L_z)^2\rangle \geqq \frac{\hbar^2}{4},$$

d. h., die Unschärfe in der Winkelangabe für ein Teilchen ist mit der Unschärfe in der Projektion des Drehimpulses senkrecht zu der Ebene, in der der Winkel φ gezählt wird, verknüpft.

Kennt man die Vertauschungsregeln für die Operatoren zweier beliebiger physikalischer Größen, so kann man mit Hilfe von (13.6) die entsprechenden Unschärferelationen für diese Größen berechnen.

Die Ungleichung (13.6) muß für zwei Größen, deren Operatoren nicht miteinander vertauschbar sind, in jedem beliebigen Zustand erfüllt sein. Wir wollen jetzt diejenigen Zustände bestimmen, für die in dieser Ungleichung das Gleichheitszeichen gilt. Wir setzen in (13.4)

$$\alpha = -\frac{\langle M\rangle}{2\langle(\Delta K)^2\rangle}$$

und erhalten unter Beachtung von (13.5)

$$\int \left| \left(\frac{\langle M \rangle \Delta \boldsymbol{K}}{2 \langle (\Delta K)^2 \rangle} + \mathrm{i} \Delta \boldsymbol{F} \right) \psi \right|^2 \mathrm{d}\tau = \langle (\Delta F)^2 \rangle - \frac{\langle M \rangle^2}{4 \langle (\Delta K)^2 \rangle} \geqq 0. \tag{13.9}$$

Aus (13.9) folgt, daß das Gleichheitszeichen in (13.6) für die Zustände ψ gilt, die die Gleichung

$$\left(\frac{\langle M \rangle \Delta \boldsymbol{K}}{2 \langle (\Delta K)^2 \rangle} + \mathrm{i} \Delta \boldsymbol{F} \right) \psi = 0 \tag{13.10}$$

befriedigen.

Wir wollen uns jetzt die explizite Gestalt dieser Gleichung für den Fall des Ortes x und der Impulsprojektion p_x ansehen. Wir verschieben die Bezugspunkte für die Bestimmung des Ortes und des Impulses so, daß $\langle x \rangle = \langle p_x \rangle = 0$ gilt, und bekommen

$$\Delta \boldsymbol{K} = x, \quad \Delta \boldsymbol{F} = \boldsymbol{p}_x = -\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \boldsymbol{M} = \hbar.$$

Die Gleichung (13.10) geht demnach in die Differentialgleichung

$$\left[\frac{x}{2 \langle x^2 \rangle} + \frac{\partial}{\partial x} \right] \psi = 0$$

über. Diese hat die einfache Lösung

$$\psi(x) = A \exp \left(- \frac{x^2}{4 \langle x^2 \rangle} \right). \tag{13.11}$$

In den Zuständen, die durch die Funktion (13.11) beschrieben werden, geht also die Ungleichung (13.7) in eine Gleichung über:

$$\langle x^2 \rangle \langle p_x^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4}.$$

In der klassischen Physik wird angenommen, daß ein Teilchen in jedem beliebigen Zustand und zu jedem gegebenen Zeitpunkt bestimmte Werte für den Ort x und den Impuls p_x hat. Wir sehen, daß diese Feststellung in der Quantenmechanik nicht richtig ist. Die klassischen Begriffe von Ort und Impuls lassen sich auf die Objekte der Mikrowelt nur beschränkt anwenden. Die Unschärferelation (13.7) gibt die Grenzen für die Anwendbarkeit dieser Begriffe an. Die in der klassischen Physik verwendete Definition des Impulses

$$\mathfrak{p} = \mu \frac{\mathrm{d}\mathfrak{r}}{\mathrm{d}t}$$

kann für atomare Objekte nicht benutzt werden. *Der Begriff des Impulses bezieht sich in der Quantenmechanik auf den ganzen Bewegungszustand des Teilchens.* Der Impuls eines Teilchens ist deshalb keine Ortsfunktion. Mit Hilfe der Quantenmechanik können wir den Mittelwert des Impulses in einem beliebigen Bewegungszustand oder die Wahrscheinlichkeit eines gewissen Impulswertes in einem gegebenen Bewegungszustand ausrechnen. Die Ermittlung des Impulses in quanten-

mechanischen Systemen geschieht durch Messung der kinetischen Energie eines Teilchens oder durch Ausmessen des Beugungsbildes, das beim Durchgang eines Teilchenstromes durch periodische Strukturen entsteht.

In der Quantenmechanik erfährt also der in der klassischen Physik verwendete Begriff des Impulses in einem bestimmten Raumpunkt ebenso eine Einschränkung wie der Begriff der Frequenz eines periodischen Vorganges in einem gegebenen Zeitpunkt.

Da die Konstante $\hbar$ sehr klein ist, ist die Unschärferelation (13.7) nur für Mikrosysteme wesentlich. In Kapitel III werden wir sehen, daß sich die quantenmechanische Beschreibung unter gewissen Bedingungen (quasiklassische Näherung) relativ wenig von der klassischen unterscheidet und daß man näherungsweise vom Impuls als Ortsfunktion sprechen kann.

In der klassischen Physik bezeichnet man x und p_x als *kanonisch konjugierte* Größen. Die quantenmechanischen Operatoren zu kanonisch konjugierten Größen der klassischen Mechanik kommutieren nicht miteinander. Nach N. Bohr bildet jede physikalische Größe zusammen mit der zugehörigen kanonisch konjugierten Größe ein Paar *komplementärer Größen* (zum Beispiel x und p_x, φ und L_z, E und t). In jedem beliebigen Zustand eines quantenmechanischen Systems kann jeweils nur eine Größe eines solchen Paares einen scharfen Wert haben, oder beide haben keine scharfen Werte. Daher sagt man, die Beschreibung eines Zustandes in der Quantenmechanik zerfalle in zwei einander ausschließende Klassen; diese sind in dem Sinne zueinander komplementär, daß sie zusammen nach der klassischen Auffassung eine vollständige Beschreibung des Zustandes des Systems ergeben könnten (*Bohrsches Komplementaritätsprinzip* (1928)).

Manche Physiker setzen das Komplementaritätsprinzip mit seinen idealistischen Deutungen gleich. Nach der idealistischen Konzeption drückt das Komplementaritätsprinzip keine objektiven Eigenschaften der Mikrosysteme aus, sondern wird durch die Verhältnisse bei der Messung bestimmt. Die Überschätzung der Rolle des Meßgerätes führte soweit, daß behauptet wurde, ohne Gerät gäbe es auch kein Objekt. Natürlich zerstört die Messung physikalischer Größen in einem bestimmten Zustand diesen Zustand. Alle Erscheinungen in der Natur sind miteinander verknüpft. Das Meßergebnis hängt sowohl von den Eigenschaften des Meßgerätes als auch von den Eigenschaften des zu messenden Objektes ab. Indem wir aber ein quantenmechanisches System (Objekt) mit verschiedenen Geräten untersuchen, können wir die Eigenschaften des Objektes selbst immer vollkommener studieren und diese Eigenschaften für praktische Zwecke ausnutzen. Der mathematische Apparat der Quantenmechanik gibt die realen Eigenschaften der Mikroobjekte wieder, die in deren Wechselwirkungen untereinander und mit makroskopischen Systemen in Erscheinung treten.

§ 14*. Beschreibung von Zuständen durch die Dichtematrix

Einem System in einem gemischten Zustand kann man, wie wir schon wissen, keine Wellenfunktion zuordnen. Von einem solchen Zustand erwarten wir, daß er nicht durch die maximal mögliche Zahl unabhängiger physikalischer Größen gegeben ist, deren Kenntnis zur vollständigen Beschreibung mit einer Wellen-

funktion notwendig ist. Zum Beispiel ist der Zustand eines unpolarisierten Photonenstrahls ein gemischter Zustand, dem man keine Wellenfunktion zuordnen kann.

Man kann einen gemischten Zustand als ein inkohärentes Gemisch reiner Zustände $\psi^{(i)}$ mit dem statistischen Gewicht $W(i)$ auffassen. Hier ist $W(i)$ eine reelle positive Zahl, die der Bedingung $\Sigma\, W(i) = 1$ genügt. Mit der Bezeichnung „inkohärentes Gemisch“ soll ausgedrückt werden, daß bei der Berechnung des Mittelwertes $\langle L\rangle$ einer beliebigen physikalischen Größe L in einem gemischten Zustand die Wahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Werte dieser Größen in den reinen Zuständen $\psi^{(i)}$ bestimmt, d. h.

$$\langle L^{(i)}\rangle = \int \psi^{*(i)} \boldsymbol{L} \psi^{(i)}\, d\tau \tag{14.1}$$

berechnet werden muß, und die erhaltenen Größen mit dem statistischen Gewicht $W(i)$ zu mitteln sind; es ist dann

$$\langle L\rangle = \sum_i W(i)\, \langle L^{(i)}\rangle . \tag{14.2}$$

Wir betrachten jetzt die reinen Zustände, die durch endlich viele Eigenfunktionen eines Operators gegeben werden. Zum Beispiel wird die Polarisation des Lichtes durch die beiden Polarisationszustände ψ_1 und ψ_2 beschrieben, die zwei aufeinander senkrechten linearen Polarisationen oder zwei zirkularen Polarisationen entsprechen. Die Zustände mit einer bestimmten Projektion des Drehimpulses $\mathfrak{L}$ auf die z-Achse werden durch $2l + 1$ verschiedene Funktionen ψ_m wiedergegeben, die zu verschiedenen Werten $L_z = \hbar m$ gehören.

In diesen Fällen wird ein beliebiger reiner Zustand $\psi^{(i)}$ durch die lineare Superposition

$$\psi^{(i)} = \sum_n a_n^{(i)} \psi_n \tag{14.3}$$

wiedergegeben. Wir setzen (14.3) in (14.1) ein und überzeugen uns, daß der Mittelwert der Größe L zu dem Operator $\boldsymbol{L}$ in diesem Zustand nach der Regel

$$\langle L^{(i)}\rangle = \sum_{nn'} L_{nn'}\, a_n^{*(i)} a_{n'}^{(i)} \tag{14.4}$$

gefunden wird, wobei (s. § 28 und Anhang C)

$$L_{nn'} = \int \psi_n^* \boldsymbol{L}\, \psi_{n'}\, d\tau \tag{14.5}$$

ist. Das sind die Matrixelemente, die durch die Eigenfunktionen ψ_n und den Operator $\boldsymbol{L}$ bestimmt werden, die aber nicht von den Zuständen $\psi^{(i)}$ abhängen. Jetzt erhalten wir mit Hilfe von (14.2)

$$\langle L\rangle = \sum_i W(i) \sum_{nn'} L_{nn'}\, a_n^{*(i)} a_{n'}^{(i)} . \tag{14.6}$$

Ferner führen wir die Matrix mit den Matrixelementen

$$\varrho_{n'n} = \sum_i W(i)\, a_n^{*(i)} a_{n'}^{(i)} \tag{14.7}$$

ein. Unter Beachtung der Multiplikationsregel für Matrizen kann man dann die Gleichung (14.6) in der Form

$$\langle L\rangle = \sum_{nn'} L_{nn'}\, \varrho_{n'n} = \sum_{n} (\mathbf{L}\boldsymbol{\varrho})_{nn},$$

oder noch kürzer

$$\langle L\rangle = \mathrm{Sp}(\mathbf{L}\boldsymbol{\varrho}) = \mathrm{Sp}(\boldsymbol{\varrho}\mathbf{L}) \tag{14.8}$$

schreiben. Das Symbol „Sp" (Spur) bedeutet die Summe der Diagonalelemente der Matrix, die durch die Multiplikation der Matrix $\mathbf{L}$ mit den Matrixelementen (14.5) und der Matrix $\boldsymbol{\varrho}$ mit den Elementen (14.7) entsteht. $\boldsymbol{\varrho}$ ist eine quadratische Matrix; sie wird gewöhnlich als Dichtematrix bezeichnet und beschreibt den betreffenden gemischten Zustand. Die Dichtematrix ist in Arbeiten von Landau [2] und von Neumann [3] eingeführt worden.

Wir gelangen somit zu dem Schluß, daß man den Mittelwert einer beliebigen, für das System charakteristischen physikalischen Größe (zum Beispiel den Polarisationszustand) berechnen kann, wenn man die Dichtematrix $\boldsymbol{\varrho}$ kennt. Ein gemischter Zustand kann demnach durch die Dichtematrix $\boldsymbol{\varrho}$ beschrieben werden.

Die Gleichung (14.8) kann man als die Definition der Dichtematrix ansehen. Auf Grund dieser Gleichung kann man durch die Messung der Mittelwerte einiger physikalischer Größen in einem gemischten Zustand die Dichtematrix für den betreffenden Zustand finden, d. h., man kann alle (im allgemeinen komplexen) Elemente dieser Matrix bestimmen. Die Zahl der Zeilen und Spalten der Dichtematrix entspricht der Zahl der unabhängigen Zustände, die zur Beschreibung des reinen Zustandes in (14.3) verwendet werden. Diese Zahl kann in gewissen Fällen auch unendlich sein (s. u.). Die Polarisation von Photonen, Protonen und Neutronen wird durch zwei Funktionen charakterisiert, folglich ist $N = 2$.

Eine komplexe quadratische Matrix mit N Zeilen hat N^2 komplexe Elemente. Aber nicht alle diese Elemente sind voneinander unabhängig. Da die Mittelwerte (14.8) reell sein müssen, ist die Dichtematrix hermitesch:

$$\varrho_{n'n} = \varrho^*_{nn'}. \tag{14.9}$$

Ferner finden wir aus der Bedingung, daß der Einheitsoperator den Mittelwert 1 haben soll, die Normierungsvorschrift für die Dichtematrix:

$$\mathrm{Sp}\,\boldsymbol{\varrho} = 1. \tag{14.10}$$

Diese Beziehung ergibt sich aus (14.8), wenn wir beachten, daß für $L = 1$ die Matrix $L_{nn'} = \delta_{nn'}$ ist. Den physikalischen Sinn der Normierungsvorschrift für die Dichtematrix kann man folgendermaßen erklären. Ein Diagonalelement der Dichtematrix

$$\varrho_{nn} = \sum_i W(i)\,|a_n^{(i)}|^2 \geqq 0$$

gibt die Wahrscheinlichkeit an, das System in dem durch die Funktion ψ_n beschriebenen Zustand anzutreffen. Daher ist die Spur $\mathrm{Sp}\,\boldsymbol{\varrho} = \sum_n \varrho_{nn} = 1$ die Gesamtwahrscheinlichkeit, das System in einem beliebigen Zustand ψ_n zu finden.

Die Beziehung (14.9) reduziert die N^2 komplexen Elemente auf N^2 unabhängige reelle Parameter. Die Bedingung (14.10) verringert die Zahl der unabhängigen reellen Parameter auf $N^2 - 1$.

Sind also in einem quantenmechanischen System N unabhängige reine Zustände möglich, dann reduziert sich die Bestimmung eines beliebigen gemischten Zustandes auf die Messung von $N^2 - 1$ unabhängigen Größen, die die Dichtematrix für diesen Zustand vollständig festlegen. Zum Beispiel wird die Polarisation von Neutronen ($N = 2$) durch den Polarisationsvektor $\mathfrak{P}$ (drei unabhängige Parameter) völlig bestimmt (s. § 110).

Bisher haben wir die Dichtematrix für Polarisationszustände oder andere Zustände behandelt, die durch endlich viele Eigenfunktionen eines Operators gegeben waren. Allgemein charakterisiert die Dichtematrix einen beliebigen Zustand eines Systems, das ein Teil eines größeren Systems ist.

Wir haben schon früher darauf hingewiesen, daß der Begriff eines isolierten Systems wegen des wechselseitigen Zusammenhanges der physikalischen Erscheinungen eine Idealisierung ist. Alle realen Systeme sind Teile größerer Systeme, und ihre Zustände werden durch eine Dichtematrix beschrieben. Wir wollen das an einem sehr einfachen Beispiel demonstrieren: an einem isolierten System aus zwei Teilsystemen x und ξ. Das ganze System ist isoliert, sein Zustand wird durch die Wellenfunktion $\psi(\xi, x)$ beschrieben. Wechselwirken die Teilsysteme miteinander, so kann man diese Funktion nicht als Produkt zweier Funktionen schreiben, von denen eine nur von x und die andere nur von ξ abhängt. Die Funktionen $\varphi_s(x)$ zum Beispiel sollen ein vollständiges orthonormiertes System der Eigenfunktionen eines Operators $\boldsymbol{S}_x$ bilden, der auf die Koordinaten des Teilsystems x wirkt, dann ist

$$\psi(\xi, x) = \sum_s \Phi_s(\xi) \varphi_s(x). \tag{14.11}$$

Im allgemeinen enthält diese Summe mehr als einen Summanden, deshalb kann der Zustand des Teilsystems nicht durch eine Wellenfunktion beschrieben werden, die nur von den Koordinaten dieses Teilsystems abhängt.

Ist L eine physikalische Größe im Teilsystem x, so wirkt der zugehörige Operator $\boldsymbol{L}_x$ nur auf die Veränderlichen x. Nach der allgemeinen Vorschrift (7.1) ist der Mittelwert der Größe L im Zustand (14.11) durch das Integral

$$\langle L \rangle = \int \psi^*(\xi, x)\, \boldsymbol{L}_x\, \psi(\xi, x)\, \mathrm{d}x\, \mathrm{d}\xi \tag{14.12}$$

gegeben. Wir setzen (14.11) in (14.12) ein und erhalten

$$\langle L \rangle = \sum_{ss'} \varrho_{ss'} \langle s' | L | s \rangle, \tag{14.13}$$

wo

$$\langle s' | L | s \rangle \equiv \int \varphi_{s'}^*(x)\, L_x\, \varphi_s(x)\, \mathrm{d}x$$

die Matrixelemente des Operators $\boldsymbol{L}_x$ (s-Darstellung des Operators $\boldsymbol{L}_x$; s. § 28 und

$$\varrho_{ss'} \equiv \int \Phi_{s'}^*(\xi)\, \Phi_s(\xi)\, \mathrm{d}\xi \tag{14.14}$$

die Matrixelemente der Dichtematrix in der s-Darstellung angibt.

Die Formel (14.13) stimmt mit (14.8) überein. Die Hermitezität der Dichtematrix $\varrho_{ss'} = \varrho_{s's}^*$ folgt unmittelbar aus der Definition (14.14). Hat der Operator $\boldsymbol{S}_x$ ein kontinuierliches Eigenwertspektrum, so muß man die Summen in (14.11) und (14.13) durch Integrale ersetzen. In diesem Falle wird die Dichtematrix (14.14) eine stetige Funktion von s und s', d. h., es ist $\varrho_{ss'} = \varrho(ss')$.

Um die Dichtematrix als Funktion der Koordinaten des Teilsystems x (Koordinatendarstellung, s. § 28) zu erhalten, bringen wir (14.12) in die Gestalt

$$\langle L\rangle = \int \varrho(xx')\, \langle x'|L_x|x\rangle \,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}x',$$

wobei

$$\varrho(xx') = \int \psi^*(x', \xi)\, \psi(x, \xi)\, \mathrm{d}\,\xi \tag{14.15}$$

die Matrixelemente der Dichtematrix in der Koordinatendarstellung sind;

$$\langle x'|L_x|x\rangle = \boldsymbol{L}_x\, \delta(x' - x)$$

sind die Matrixelemente des Operators $\boldsymbol{L}_x$ in der Koordinatendarstellung (s. § 28).

Ferner setzen wir (14.11) in (14.15) ein und berücksichtigen (14.14); so bekommen wir den folgenden Ausdruck für die Dichtematrix, die den Zustand eines kleinen Teiles eines größeren Systems charakterisiert:

$$\varrho(xx') = \sum_{ss'} \varrho_{ss'}\, \varphi^*_{s'}(x')\, \varphi_s(x). \tag{14.16}$$

Eine sehr wichtige Anwendung stellt die Dichtematrix eines kleinen Systems dar, das sich mit der Umgebung (mit dem großen System) im thermodynamischen Gleichgewicht auf der Temperatur Θ (in Energieeinheiten) befindet. In diesem Falle kann man mit Hilfe der Dichtematrix oder des *statistischen Operators* die Mittelwerte beliebiger physikalischer Größen für eine Gibbssche Gesamtheit ausrechnen.

Eine Gibbssche Gesamtheit ist ein System aus vielen identischen dynamischen Systemen, die nicht miteinander wechselwirken und die sich in den verschiedenen Quantenzuständen φ_s befinden können. φ_s seien die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators für das Teilsystem, d. h., $(\boldsymbol{H}(x) - E_s)\, \varphi_s(x) = 0$. Nach der statistischen Mechanik wird der Zustand des Teilsystems durch eine inkohärente Überlagerung der den Energien E_s entsprechenden Zustände mit einem Gewicht proportional zum Boltzmann-Faktor

$$Z^{-1}(\Theta)\, \exp\left(-\frac{E_s}{\Theta}\right)$$

dargestellt. Im statistischen Gleichgewicht ist der Operator $\boldsymbol{\varrho}_{ss'}$ demnach durch die Gibbssche kanonische Verteilung

$$\varrho_{ss'} = \delta_{ss'} Z^{-1}(\Theta)\, \exp\left(-\frac{E_s}{\Theta}\right) \tag{14.17}$$

gegeben. Gemäß (14.17) und (14.16) erhalten wir für die Dichtematrix für eine Gibbssche Gesamtheit die Formel

$$\varrho(xx') = Z^{-1}(\Theta) \sum_s \exp\left(-\frac{E_s}{\Theta}\right) \varphi^*_s(x')\, \varphi_s(x) \tag{14.18}$$

oder in Operatorschreibweise

$$\boldsymbol{\varrho} = Z^{-1}(\Theta)\, \exp\left(-\frac{\boldsymbol{H}}{\Theta}\right), \tag{14.19}$$

wobei die Größe

$$Z(\Theta) = \sum_s \exp\left(-\frac{E_s}{\Theta}\right) = \mathrm{Sp}\left\{\exp\left(-\frac{\boldsymbol{H}}{\Theta}\right)\right\} \tag{14.20}$$

als *Zustandssumme* bezeichnet wird; die Normierungsbedingung für die Dichtematrix

$$\mathrm{Sp}\,\varrho = 1 \tag{14.21}$$

ist erfüllt. Durch Einführen von $F = -\Theta \ln Z(\Theta)$ kann man (14.19) in die Gestalt

$$\varrho = \exp\left\{\frac{F - \boldsymbol{H}}{\Theta}\right\} \tag{14.22}$$

bringen. Die Dichtematrix (14.19) spielt eine ähnliche Rolle wie die Verteilungsfunktion in der statistischen Physik.

Wird der Zustand eines Systems außer durch die Gesamtenergie noch durch die anderen Integrale der Bewegung charakterisiert (Drehimpuls, Impuls, Teilchenzahl usw.), denen die Operatoren $\boldsymbol{I}_k$ entsprechen, dann muß (14.22) durch den Ausdruck

$$\varrho = \exp\left\{\frac{\Omega - \boldsymbol{H} + \sum_k \alpha_k \boldsymbol{I}_k}{\Theta}\right\} \tag{14.23}$$

ersetzt werden; Ω wird dabei aus der Normierungsvorschrift für die Dichtematrix (14.21) bestimmt:

$$\Omega = -\Theta \ln\left\{\mathrm{Sp}\exp\left[\frac{\sum_k \alpha_k \boldsymbol{I}_k - \boldsymbol{H}}{\Theta}\right]\right\}.$$

Die α_k sind Konstante, die aus den Bedingungen

$$\langle I_k\rangle = \mathrm{Sp}\,\{\varrho\,\boldsymbol{I}_k\} \tag{14.24}$$

berechnet werden.

Es soll zum Beispiel in einem System die mittlere Teilchenzahl erhalten bleiben. In diesem Falle ist

$$\varrho = \exp\left\{\frac{\Omega - \boldsymbol{H} + \mu \boldsymbol{N}}{\Theta}\right\},$$

wobei $\boldsymbol{N}$ der Teilchenzahloperator in dem System ist (s. Kapitel XIV und XV). Die Größe

$$\Omega = -\Theta \ln \mathrm{Sp}\left\{\exp\left[\frac{-\boldsymbol{H} + \mu \boldsymbol{N}}{\Theta}\right]\right\}$$

ist das thermodynamische Potential in Abhängigkeit von den Variablen Θ und μ; μ ist das chemische Potential pro Teilchen und wird aus der Bedingung

$$\langle N\rangle = \mathrm{Sp}\,\{\varrho\,\boldsymbol{N}\} \tag{14.25}$$

berechnet.

Die Schreibweise (14.24) und (14.25) für die Mittelwerte der Operatoren $\boldsymbol{I}_k$ und $\boldsymbol{N}$ in Zuständen, die durch die Dichtematrix ϱ beschrieben werden, hat folgenden Vorteil. Sie erlaubt, mit einem beliebigen Satz orthonormierter Wellenfunktionen zu rechnen, weil die Summe der Diagonalelemente einer Matrix nicht von der Wahl des Funktionensystems abhängt, für das die Matrixelemente definiert sind.

Der Zusammenhang der Dichtematrix mit der klassischen Verteilungsfunktion im Phasenraum ist u. a. in Arbeiten von Blochinzew und Terlezki [4] untersucht worden.

II. ZEITLICHE ÄNDERUNG QUANTENMECHANISCHER ZUSTÄNDE

§ 15. Die Schrödinger-Gleichung

Eine der Grundgleichungen der Quantenmechanik ist die Schrödinger-Gleichung. Sie bestimmt die zeitliche Änderung der Zustände quantenmechanischer Systeme. Man schreibt sie in der Form

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \boldsymbol{H}\psi. \tag{15.1}$$

$\boldsymbol{H}$ ist darin der *Hamilton-Operator* des Systems. Falls dieser zeitunabhängig ist, stimmt er mit dem Energieoperator überein. Die Gestalt des Hamilton-Operators hängt von den Eigenschaften des Systems ab. Für die nichtrelativistische Bewegung eines Teilchens der Masse μ in dem Potentialfeld $U(\mathfrak{r})$ ist der Operator $\boldsymbol{H}$ reell und besteht aus der Summe der Operatoren für die kinetische und die potentielle Energie des Teilchens:

$$\boldsymbol{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + \boldsymbol{U}(\mathfrak{r}). \tag{15.2}$$

Für die Bewegung eines Teilchens in einem elektromagnetischen Feld wird der Hamilton-Operator komplex (s. Kapitel VIII).

Obwohl (15.1) eine Gleichung erster Ordnung in der Zeit ist, hat sie doch wegen des Auftretens der imaginären Einheit auch periodische Lösungen. Die Schrödinger-Gleichung (15.1) wird daher auch als *Schrödingersche Wellengleichung* bezeichnet; ihre Lösungen nennt man zeitabhängige Wellenfunktionen. Bei bekannter Gestalt des Operators $\boldsymbol{H}$ kann man aus Gl. (15.1) die Wellenfunktion $\psi(t)$ für jeden beliebigen späteren Zeitpunkt berechnen, wenn ihr Wert zu einer gewissen Anfangszeit bekannt ist. Die Schrödinger-Gleichung ist somit ein Ausdruck für das *Kausalitätsprinzip* in der Quantenmechanik.

Die Schrödinger-Gleichung kann man durch folgende formale Überlegungen erhalten. Aus der klassischen Mechanik ist bekannt: Wenn die Energie als Funktion der Koordinaten und der Impulse gegeben ist,

$$E = H(p_i, q_i), \tag{15.3}$$

dann ergibt sich die klassische Hamilton-Jacobi-Gleichung für die Wirkungsfunktion S

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = H\left(\frac{\partial S}{\partial q_i}, q_i\right)$$

aus (15.3) durch die formale Transformation

$$E \to -\frac{\partial S}{\partial t}, \quad p_i \to \frac{\partial S}{\partial q_i}.$$

Ebenso kann man die Gleichung (15.1) aus der Gleichung (15.3) erhalten, indem man formal

$$E \to i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad p_i \to -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i} \tag{15.4}$$

ersetzt und dadurch von (15.3) zu einer Operatorgleichung übergeht; dazu ist notwendig, daß (15.3) keine Produkte aus Koordinaten und Impulsen enthält oder nur solche Produkte, die nach dem Übergang zu den Operatoren (15.4) miteinander vertauschbar sind (s. § 7). Nach diesem Übergang setzen wir die Ergebnisse der Anwendung der Operatoren auf die Funktion ψ auf der rechten und auf der linken Seite der entstehenden Operatorgleichung einander gleich und erhalten die Wellengleichung (15.1). Man darf aber diese formalen Schritte nicht als Herleitung der Schrödinger-Gleichung ansehen. Die Schrödinger-Gleichung ist eine Verallgemeinerung der experimentellen Ergebnisse. Sie wird in der Quantenmechanik nicht abgeleitet, genau wie in der Elektrodynamik die Maxwellschen Gleichungen und in der klassischen Mechanik das Prinzip der kleinsten Wirkung (oder die Newtonschen Gleichungen) nicht abgeleitet werden.

Wie man leicht erkennt, befriedigt die Wellenfunktion

$$\psi(\mathfrak{r}, t) = A \exp\left\{i\left(\frac{\mathfrak{p}\mathfrak{r}}{\hbar} - \frac{Et}{\hbar}\right)\right\}$$

die Gleichung (15.1) mit $\boldsymbol{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$. Sie beschreibt die Bewegung eines freien Teilchens mit einem bestimmten Impuls. Allgemein wird die Gültigkeit der Gleichung (15.1) dadurch bewiesen, daß alle aus ihr gezogenen Schlüsse mit der Erfahrung übereinstimmen.

Wir wollen zeigen, daß aus (15.1) die wichtige Gleichung

$$\frac{d}{dt}\int \psi^* \psi \, d\tau = 0 \tag{15.5}$$

folgt; diese drückt die Erhaltung der Normierung einer Wellenfunktion im Laufe der Zeit aus. Wir multiplizieren (15.1) von links mit der Funktion ψ^* und die zu (15.1) konjugiert komplexe Gleichung mit der Funktion ψ. Die zweite so entstehende Gleichung subtrahieren wir von der ersten und bekommen

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi) = \psi^* \boldsymbol{H} \psi - \psi \boldsymbol{H}^* \psi^*. \tag{15.6}$$

Diese Beziehung integrieren wir über den ganzen Variabilitätsbereich der Veränderlichen und nutzen dabei aus, daß der Operator $\boldsymbol{H}$ selbstadjungiert ist; so erhalten wir (15.5).

In die Beziehung (15.6) setzen wir den expliziten Ausdruck für den Hamilton-Operator (15.2) für die Bewegung eines Teilchens in einem Potentialfeld ein. So ergibt sich die Differentialgleichung (Kontinuitätsgleichung)

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{j} = 0. \tag{15.7}$$

Hier ist $\varrho = \psi^*\psi$ die *Wahrscheinlichkeitsdichte*, und den Vektor

$$\mathfrak{j} = \frac{\hbar}{2\mu i}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) \tag{15.8}$$

kann man als Vektor der *Wahrscheinlichkeitsstromdichte* bezeichnen.

Eine komplexe Wellenfunktion ψ kann man immer in der Gestalt

$$\psi(\mathfrak{r}, t) = R(\mathfrak{r}, t) \exp\{i\Phi(\mathfrak{r}, t)\}$$

darstellen, wobei $R(\mathfrak{r}, t)$ und $\Phi(\mathfrak{r}, t)$ reelle Funktionen der Zeit und des Ortes sind. Dann ist die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\varrho = R^2(\mathfrak{r}, t)$$

und die Wahrscheinlichkeitsstromdichte

$$\mathfrak{j} = \frac{\hbar}{\mu} R^2(\mathfrak{r}, t) \operatorname{grad} \Phi = \varrho \operatorname{grad}\left(\frac{\hbar\Phi}{\mu}\right). \tag{15.9}$$

Aus (15.9) folgt $\mathfrak{j} = 0$ für alle Funktionen ψ, für die die Funktion Φ nicht vom Ort abhängt. Insbesondere gilt $\mathfrak{j} = 0$ für alle reellen Funktionen ψ.

Neben der zeitlichen Änderung der Wellenfunktion ψ infolge der Zustandsänderung unter dem Einfluß der auf das System wirkenden Kräfte, die eindeutig durch die Schrödinger-Gleichung (15.1) bestimmt wird, behandelt man in der Quantenmechanik noch „Änderungen" der Wellenfunktion infolge eines Meßprozesses. In diesem Falle handelt es sich eigentlich nicht um eine Änderung der Wellenfunktion, sondern es wird eine Wellenfunktion durch eine andere ersetzt, weil die Aufgabenstellung geändert wird — es ändern sich die Anfangsbedingungen. Wir wollen das an einem Beispiel erläutern. Nehmen wir an, der Zustand eines Systems werde durch die Funktion ψ_F beschrieben und die physikalische Größe F habe in diesem Zustand einen bestimmten Wert. Bei einer Messung der physikalischen Größe F erhalten wir dann mit Bestimmtheit den Wert F. Nach der Messung geht das System aber in einen neuen Zustand ψ über, der vom Ausgangszustand verschieden ist und in dem die Größe F keinen bestimmten Wert hat. Zum Beispiel kann man den Impuls eines Elektrons nur in einem Beugungsversuch messen. Bei einer solchen Messung ruft ein Elektron auf einer Photoplatte (nach der Entwicklung) die Schwärzung eines kleinen Bereiches hervor. Infolge der Messung ist das Elektron aus dem Zustand der freien Bewegung mit einem bestimmten Impuls in einen Zustand mit einem bestimmten Ort übergegangen.

Den Übergang aus einem Zustand ψ in einen Zustand ψ' infolge einer Messung bezeichnet man als „*Reduktion eines Wellenpaketes*". Nach der Messung ergibt sich ein neuer Zustand, zu dem auch eine neue Funktion gehört.

§ 16. Stationäre Zustände

Wir wollen ein System betrachten, dessen Hamilton-Operator nicht explizit von der Zeit abhängt:

$$\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial t} = 0. \tag{16.1}$$

In diesem Falle hat die Schrödinger-Gleichung (15.1) eine Lösung mit separierten Variablen:

$$\psi(\xi, t) = \psi(\xi)\, A(t). \tag{16.2}$$

Einsetzen von (16.2) in (15.1) ergibt

$$\frac{i\hbar \dfrac{\partial A}{\partial t}}{A} = \frac{\boldsymbol{H}\psi(\xi)}{\psi(\xi)} = E \tag{16.3}$$

mit der Konstanten E. Aus (16.3) resultieren zwei Gleichungen:

$$\boldsymbol{H}\,\psi_E(\xi) = E\,\psi_E(\xi), \tag{16.4}$$

$$i\hbar \frac{\partial A(t)}{\partial t} = E A(t). \tag{16.5}$$

(16.4) ist die Gleichung zur Bestimmung der Eigenwerte des Hamilton-Operators, der unter der Bedingung (16.1) der Energieoperator ist. Die Wellenfunktionen $\psi_E(\xi)$ gehören zu Zuständen des Systems, in denen die Energie scharfe Werte hat. Die Lösung der Gleichung (16.5) kann explizit angegeben werden:

$$A(t) = \exp\left(-iE\frac{t}{\hbar}\right). \tag{16.6}$$

Zustände mit scharfen Energiewerten bezeichnet man in der Quantenmechanik als *stationäre Zustände.* Nach (16.2), (16.4) und (16.6) haben die Wellenfunktionen für stationäre Zustände die Gestalt

$$\psi(\xi, t) = \psi_E(\xi) \exp\left(-iE\frac{t}{\hbar}\right). \tag{16.7}$$

Da die Schrödinger-Gleichung (15.1) eine lineare Gleichung ist, kann man ihre allgemeine Lösung für Operatoren $\boldsymbol{H}$ mit einem diskreten Spektrum in der Gestalt

$$\psi(\xi, t) = \sum_n c_n\, \psi_n(\xi)\, e^{-iE_n\frac{t}{\hbar}}$$

darstellen. Hat der Operator $\boldsymbol{H}$ ein kontinuierliches Eigenwertspektrum, so ist

$$\psi(\xi, t) = \int c_E\, \psi_E(\xi)\, e^{-i\frac{Et}{\hbar}}\, dE.$$

Die stationären Zustände in der Quantenmechanik haben einige Besonderheiten:

a) Die Zeitabhängigkeit (16.7) der Wellenfunktionen stationärer Zustände wird eindeutig durch die Energie in diesem Zustand bestimmt.

b) Für stationäre Zustände sind die Wahrscheinlichkeitsdichte und die Wahrscheinlichkeitsstromdichte zeitunabhängig.

c) Der Mittelwert einer beliebigen physikalischen Größe, deren Operator nicht explizit von der Zeit abhängt, ist in stationären Zuständen konstant:

$$\langle F \rangle = \int \psi^*(\xi, t)\, \boldsymbol{F}\, \psi(\xi, t)\, \mathrm{d}\xi = \text{const.}$$

Physikalische Größen können in stationären Zuständen scharfe Werte haben, wenn die entsprechenden Operatoren mit $\boldsymbol{H}$ vertauschbar sind.

d) Die Wahrscheinlichkeit, für irgendeine physikalische Größe in einem stationären Zustand einen bestimmten Wert zu finden, ist zeitunabhängig. Die Wahrscheinlichkeit, für die physikalische Größe F im Zustand $\psi(\xi, t)$ den Wert F_k zu finden, ist durch das Betragsquadrat des Koeffizienten in der Entwicklung von ψ nach den Eigenfunktionen ψ_k gegeben. Folglich ist

$$W(F_k) = |a_k|^2 = \left| \int \psi(\xi, t)\, \psi_k^*(\xi)\, \mathrm{d}\xi \right|^2 = \text{const.}$$

§ 17. Zeitliche Änderung der Mittelwerte physikalischer Größen

Im vorigen Paragraphen ist festgestellt worden, daß die Mittelwerte physikalischer Größen in stationären Zuständen zeitunabhängig sind. Wir wollen sehen, wie sich die Mittelwerte in beliebigen Zuständen ändern.

Per definitionem ist

$$\langle F \rangle = \int \psi^* \boldsymbol{F} \psi \, \mathrm{d}\xi .$$

Demzufolge haben wir

$$\frac{\mathrm{d}\langle F \rangle}{\mathrm{d}t} = \int \left\{ \psi^* \frac{\partial \boldsymbol{F}}{\partial t} \psi + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \boldsymbol{F} \psi + \psi^* \boldsymbol{F} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\} \mathrm{d}\xi . \tag{17.1}$$

Für die Ableitungen setzen wir deren Werte nach der Schrödinger-Gleichung

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \boldsymbol{H} \psi, \qquad \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \boldsymbol{H}^* \psi^*$$

ein und formen (17.1) unter Ausnutzung der Hermitezität des Operators $\boldsymbol{H}$ in

$$\frac{\mathrm{d}\langle F \rangle}{\mathrm{d}t} = \int \psi^* \left\{ \frac{\partial \boldsymbol{F}}{\partial t} + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} [\boldsymbol{F}, \boldsymbol{H}] \right\} \psi \, \mathrm{d}\xi \tag{17.2}$$

um, wobei $[\boldsymbol{F}, \boldsymbol{H}] = \boldsymbol{F}\boldsymbol{H} - \boldsymbol{H}\boldsymbol{F}$ ist.

Weiter führen wir durch die Definition

$$\frac{\mathrm{d}\langle F \rangle}{\mathrm{d}t} = \int \psi^* \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{F}}{\mathrm{d}t} \psi \, \mathrm{d}\xi \tag{17.3}$$

den Operator $\mathrm{d}\boldsymbol{F}/\mathrm{d}t$ ein. Aus (17.2) erhalten wir dann die Operatorgleichung

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{F}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \boldsymbol{F}}{\partial t} + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} [\boldsymbol{F}, \boldsymbol{H}] . \tag{17.4}$$

Dieser Gleichung entnehmen wir: Wenn der Operator $\boldsymbol{F}$ nicht explizit von der Zeit abhängt und mit dem Hamilton-Operator vertauschbar ist, dann ändert sich der Mittelwert der physikalischen Größe F in einem beliebigen Zustand zeitlich nicht. Eine solche Größe nennt man ein *Integral der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen.*

Wir wenden die oben erhaltenen Beziehungen auf Ort und Impuls an. Der Einfachheit halber betrachten wir eine eindimensionale Bewegung längs der x-Achse. Der Impuls $p_x = p$ und der Ort x hängen nicht explizit von der Zeit ab. Die Ableitungen der Operatoren für diese Größen sind nach (17.4)

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\boldsymbol{p}, \boldsymbol{H}], \qquad \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\boldsymbol{x}, \boldsymbol{H}]. \tag{17.5}$$

Wir nehmen an, daß der Zustand des Teilchens durch den Hamilton-Operator

$$\boldsymbol{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x)$$

bestimmt wird und erhalten aus (17.4) die Operatorgleichungen

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial U}{\partial x}, \qquad \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t} = \frac{\boldsymbol{p}}{\mu}. \tag{17.6}$$

Von den beiden Seiten der zweiten Gleichung bilden wir die Zeitableitungen. Danach verwenden wir die erste Gleichung und finden

$$\mu\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t^2} = -\frac{\partial U}{\partial x}.$$

Aus dieser Operatorgleichung folgt für die Mittelwerte die Gleichung

$$\mu\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\int \psi^* x \psi \,\mathrm{d}x = -\int \psi^* \frac{\partial U}{\partial x}\psi \,\mathrm{d}x. \tag{17.7}$$

Ist die Wellenfunktion $\psi(x)$ nur in einem kleinen Intervall um $\bar{x} = \langle x \rangle$ von Null verschieden, dann kann man (17.7) vereinfachen. Wir führen durch die Beziehung $x = \bar{x} + \xi$ die neue Variable ξ ein und entwickeln die Ableitung $\partial U/\partial x$ in eine Reihe:

$$\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} + \frac{\partial^2 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^2}\xi + \frac{1}{2}\frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3}\xi^2 + \cdots. \tag{17.8}$$

Dabei haben wir die Bezeichnungen $\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} = \left[\frac{\partial U(\bar{x}+\xi)}{\partial \xi}\right]_{\xi=0}$ usw. verwendet.

Nach Einsetzen von (17.8) in (17.7) ergibt sich

$$\mu\frac{\mathrm{d}^2\bar{x}}{\mathrm{d}t^2} = -\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} - \frac{1}{2}\frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3}\langle(\Delta x)^2\rangle + \cdots. \tag{17.9}$$

Falls die Bedingung

$$\left|\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}}\right| \gg \frac{1}{2}\left|\frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3}\right| \langle(\Delta x)^2\rangle \tag{17.10}$$

erfüllt ist, reduziert sich (17.8) auf die klassische Newtonsche Gleichung für die Bewegung des Mittelpunktes des Wellenpaketes, wenn man annimmt, daß dort die ganze Masse des Teilchens konzentriert ist. Die Ungleichung (17.10) ist um so besser erfüllt, je glatter die Änderung des Potentials bei einer Änderung von x und je kleiner die räumliche Ausdehnung des Wellenpaketes ist. Kleine Werte von $\langle(\Delta x)^2\rangle$ bedeuten wegen der Unschärferelation eine große Impulsunschärfe, d. h. eine wesentliche Verletzung der klassischen Begriffe „Impuls" und „kinetische Energie" des Teilchens. Damit man die klassischen Vorstellungen von der Bewegung eines Teilchens näherungsweise verwenden kann, muß neben der Ungleichung (17.10) noch die Gleichung

$$\left\langle\frac{p^2}{2\mu}\right\rangle = \frac{\langle p\rangle^2}{2\mu} + \frac{\langle(\Delta p)^2\rangle}{2\mu} \approx \frac{\langle p\rangle^2}{2\mu} \tag{17.11}$$

erfüllt sein. (17.11) ist erfüllt, wenn die Ungleichung

$$\frac{\langle p\rangle^2}{2\mu} \gg \frac{\langle(\Delta p)^2\rangle}{2\mu} = \frac{\hbar^2}{8\mu\langle(\Delta x)^2\rangle} \tag{17.12}$$

gilt. Die Ungleichungen (17.10) und (17.12) können gleichzeitig erfüllt werden, wenn sich Teilchen mit großen Impulsen in stetigen äußeren Feldern bewegen.

Aus der Gleichung (17.4) kann man einen sehr wichtigen allgemeinen Zusammenhang zwischen den Mittelwerten der kinetischen und der potentiellen Energie eines Teilchens finden, das sich in einem endlichen Volumen bewegt. Für eine Bewegung in einem endlichen Volumen muß die Zeitableitung des Mittelwertes für das Skalarprodukt $(\mathfrak{r}\mathfrak{p})$ gleich Null sein:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle(\mathfrak{r}\mathfrak{p})\rangle = 0. \tag{17.13}$$

Es sei $\boldsymbol{H} = \mathfrak{p}^2/2m + \boldsymbol{V}(\mathfrak{r})$; dann gilt nach (17.4) die Operatorgleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\mathfrak{r}\mathfrak{p}) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[(\mathfrak{r}\mathfrak{p}), \boldsymbol{H}] = 2\boldsymbol{T} - (\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}\,V),$$

wo $\boldsymbol{T} = \mathfrak{p}^2/2m$ der Operator für die kinetische Energie ist. Die erhaltene Operatorgleichung entspricht nach (17.3) der folgenden Gleichung zwischen den Mittelwerten:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle(\mathfrak{r}\mathfrak{p})\rangle = 2\langle T\rangle - \langle(\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}\,V)\rangle.$$

Unter Verwendung von (17.13) bekommen wir endgültig

$$2\langle T\rangle = \langle(\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}\,V)\rangle. \tag{17.14}$$

Falls die potentielle Energie proportional zu $\mathfrak{r}^n$ ist, gilt $\langle \mathfrak{r} \operatorname{grad} V \rangle = n \langle V \rangle$, und die Gleichung (17.14) erhält die einfache Gestalt

$$2\langle T \rangle = n \langle V \rangle . \tag{17.15}$$

Die Beziehungen (17.14) und (17.15) kann man den *quantenmechanischen Virialsatz* nennen, weil sie ihrer Form nach mit dem Virialsatz der klassischen Mechanik übereinstimmen; der Virialsatz ist eine Beziehung zwischen den Zeitmitteln der kinetischen und der potentiellen Energie eines Systems.

§ 18. Die Bewegungsgleichungen in der Heisenbergschen Form. Poisson-Klammern

Die Operatorgleichung (17.4), die die zeitliche Änderung der Mittelwerte physikalischer Größen charakterisiert, wird als die *Heisenbergsche Form der Bewegungsgleichung* bezeichnet. Es ist nützlich, sie mit der Bewegungsgleichung der klassischen Mechanik

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial F}{\partial t} + \{F, \mathscr{H}\}_{\mathrm{kl}} \tag{18.1}$$

zu vergleichen, in der

$$\{F, \mathscr{H}\}_{\mathrm{kl}} = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q_i} \frac{\partial F}{\partial p_i} \right) \tag{18.2}$$

die sogenannte *Poisson-Klammer* für die Größe F und die klassische Hamilton-Funktion $\mathscr{H}$ ist; $\mathscr{H}$ ist eine Funktion der Koordinaten q_i und der Impulse p_i des Systems. In Analogie zur Gleichung (18.1) wird in der Quantenmechanik der Begriff der *quantenmechanischen Poisson-Klammer* für die Operatoren $\boldsymbol{F}$ und $\boldsymbol{H}$ eingeführt; diese wird als Kommutator der Operatoren $\boldsymbol{F}$ und $\boldsymbol{H}$, dividiert durch $i\hbar$, definiert:

$$\{\boldsymbol{F}, \boldsymbol{H}\}_{\mathrm{qu}} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} [\boldsymbol{F}, \boldsymbol{H}] . \tag{18.3}$$

Man erhält demnach die Bewegungsgleichungen in der Heisenbergschen Form, indem man in der klassischen Bewegungsgleichung die klassische Poisson-Klammer durch die quantenmechanische Poisson-Klammer ersetzt.

Wie die klassischen, so können auch die quantenmechanischen Poisson-Klammern für zwei beliebige physikalische Größen definiert werden, die Funktionen der kanonischen Koordinaten q_i und der Impulse p_i sind. Die einfachsten Poisson-Klammern sind diejenigen mit den kanonischen Koordinaten und Impulsen selbst. Die klassischen Poisson-Klammern für diese Größen haben gemäß der Definition (18.2) die Gestalt

$$\{q_r, q_s\}_{\mathrm{kl}} = \{p_r, p_s\}_{\mathrm{kl}} = 0 , \quad \{q_r, p_s\}_{\mathrm{kl}} = \delta_{rs} . \tag{18.4}$$

Ersetzt man die klassischen Poisson-Klammern (18.4) durch die entsprechenden quantenmechanischen, so bedeutet das den Übergang zu folgenden Operatorgleichungen

$$\{\boldsymbol{q}_r, \boldsymbol{q}_s\}_{\mathrm{qu}} = \{\boldsymbol{p}_r, \boldsymbol{p}_s\}_{\mathrm{qu}} = 0 , \quad \{\boldsymbol{q}_r, \boldsymbol{p}_s\}_{\mathrm{qu}} = \delta_{rs} . \tag{18.5}$$

Mit Hilfe von (18.3) überzeugen wir uns, daß das Ersetzen der klassischen Poisson-Klammern durch die quantenmechanischen dem Übergang von kanonischen Koordinaten und Impulsen zu den entsprechenden Operatoren äquivalent ist, die den in § 7 besprochenen Vertauschungsregeln genügen.

Man kann ein beliebiges System, das ein klassisches Analogon hat, quantenmechanisch beschreiben, indem man die klassischen Poisson-Klammern durch die quantenmechanischen ersetzt, d. h., man kann ein System beschreiben, das in der klassischen Mechanik durch eine Hamilton-Funktion in den kanonischen Variablen q_i, p_i beschrieben wird. Dieser Übergang wird als *Quantisierungsvorschrift* für ein klassisches System bezeichnet. Die Quantisierungsvorschrift (18.5) bedeutet die Aufstellung von Vertauschungsregeln für die kanonischen Variablen.

In der Quantenmechanik können auch Größen vorkommen, die kein klassisches Analogon haben, d. h., es gibt Systeme, für die einige oder alle Freiheitsgrade nicht durch kanonische Koordinaten und Impulse beschrieben werden können. Solche Größen sind zum Beispiel die Teilchenspins. Obwohl es in diesem Falle keine kanonischen Koordinaten und Impulse gibt, haben die quantenmechanischen Poisson-Klammern für die Operatoren der entsprechenden Größen einen Sinn. Der Wert der Poisson-Klammern muß in jedem speziellen Fall entsprechend den Eigenschaften dieser Größen festgestellt werden, die in den physikalischen Erscheinungen zutage treten.

§ 19*. Integrale der Bewegung und Symmetrieeigenschaften

Ein Integral der Bewegung ist eine Größe, deren Mittelwert in einem beliebigen Zustand zeitlich konstant bleibt. Wie in § 16 gezeigt worden ist, ist eine physikalische Größe ein Integral der Bewegung, wenn der zugehörige Operator nicht explizit von der Zeit abhängt und mit dem Hamilton-Operator des betreffenden Systems vertauschbar ist. Wir erinnern daran, daß man in der klassischen Mechanik eine Funktion der Koordinaten und Impulse ein Bewegungsintegral nennt, wenn sie unter beliebigen Anfangsbedingungen konstant bleibt. Kennt man die Integrale der Bewegung, so kann man die entsprechenden *Erhaltungssätze* formulieren, die für das Verständnis der physikalischen Eigenschaften der untersuchten Erscheinungen große Bedeutung haben.

Wir wollen zeigen, daß die Existenz von Integralen der Bewegung und der entsprechenden Erhaltungssätze mit den Symmetrieeigenschaften der quantenmechanischen Systeme eng verknüpft ist, d. h. mit der Invarianz des Hamilton-Operators gegenüber gewissen Koordinatentransformationen.

Bevor wir zur Behandlung einzelner Beispiele kommen, wollen wir untersuchen, wie sich die Wellenfunktionen der Quantenmechanik bei Koordinatentransformationen transformieren. Es sind zwei Arten von Koordinatentransformationen möglich: *a)* Koordinatentransformationen im Zusammenhang mit einer räumlichen Verschiebung der Vektoren, die die Lage der Systempunkte angeben; dabei bleiben die Basisvektoren, die die Koordinatenachsen festlegen, unverändert; *b)* Koordinatentransformationen bei festgehaltener Lage der Punkte im Raum unter Änderung der Basisvektoren für die Koordinatenachsen. In diesem Paragraphen werden wir uns mit Koordinatentransformationen vom Typ *a)* befassen.

S sei eine Operation, durch die die Komponenten des Vektors $\mathfrak{r}$ transformiert werden, der die Lage der Punkte angibt, d. h.,

$$\mathfrak{r} \rightarrow \mathfrak{r}' = S\mathfrak{r}. \tag{19.1}$$

Die zu (19.1) inverse Transformation ist

$$\mathfrak{r} = S^{-1}\mathfrak{r}'. \tag{19.1a}$$

Betrachten wir zunächst, wie sich die Wellenfunktionen auf Grund von (19.1) transformieren. Durch die Koordinatentransformation wird der Funktionswert aus dem Punkte $\mathfrak{r}$ in den Punkt $\mathfrak{r}'$ übertragen:

$$\psi'(\mathfrak{r}') = \psi(\mathfrak{r}). \tag{19.2}$$

Andererseits muß definitionsgemäß die Anwendung eines Operators auf die Funktion $\psi(\mathfrak{r}')$ eine neue Funktion desselben Argumentes ergeben:

$$\psi'(\mathfrak{r}') = \boldsymbol{R}_S\,\psi(\mathfrak{r}'). \tag{19.3}$$

Ein Vergleich von (19.2) und (19.3) zeigt, wie der Operator $\boldsymbol{R}_S$ auf eine Funktion wirkt: $\boldsymbol{R}_S\,\psi(\mathfrak{r}') = \psi(\mathfrak{r})$. Setzen wir (19.1a) in die rechte Seite der erhaltenen Gleichung ein, so haben wir

$$\boldsymbol{R}_S\,\psi(\mathfrak{r}') = \psi(S^{-1}\mathfrak{r}').$$

Wir lassen den Strich am Vektor weg und erhalten endgültig die wichtige Gleichung

$$\boldsymbol{R}_S\,\psi(\mathfrak{r}) = \psi(S^{-1}\mathfrak{r}) \tag{19.4}$$

als Transformationsgesetz für die Wellenfunktionen bei einer Koordinatentransformation (19.1).

Zur Untersuchung der Bewegungsintegrale, die mit den Eigenschaften des Raumes und der Zeit zusammenhängen, gehen wir von der Erfahrung aus, daß die Zeit homogen ist und daß der freie Raum homogen und isotrop ist. Welche Integrale der Bewegung und welche Erhaltungssätze hängen mit diesen Eigenschaften von Raum und Zeit zusammen?

a) Die Homogenität der Zeit. Infolge der Homogenität der Zeit hängt der Hamilton-Operator eines beliebigen abgeschlossenen Systems nicht explizit von der Zeit ab. Unter einem abgeschlossenen System verstehen wir dabei ein System, das keiner äußeren Einwirkung ausgesetzt ist. Der ausgesprochene Satz gilt auch für ein System in konstanten äußeren Feldern. Für einen nicht explizit zeitabhängigen Hamilton-Operator ($\partial \boldsymbol{H}/\partial t = 0$) ist nach (17.4)

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{H}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\,[\boldsymbol{H}, \boldsymbol{H}] = 0.$$

Folglich haben wir unter Beachtung von (17.3) $\mathrm{d}\langle E\rangle/\mathrm{d}t = 0$. Wenn die Energie zu einer gewissen Anfangszeit einen bestimmten Wert hatte, dann bleibt dieser Wert auch zu späteren Zeiten erhalten. *Aus der Homogenität der Zeit folgt also in der Quantenmechanik der Energieerhaltungssatz.*

Wir führen den Operator $\boldsymbol{T}_\tau$ für eine zeitliche Verschiebung um die Größe τ ein. Definitionsgemäß ist dann $\boldsymbol{T}_\tau t = t + \tau$, und aus (19.4) folgt

$$\boldsymbol{T}_\tau \psi(t) = \psi(t - \tau).$$

Die Größe τ ist ein Parameter des Operators $\boldsymbol{T}_\tau$. Für die von uns betrachteten Systeme wird die Homogenität der Zeit durch die Vertauschungsregel

$$[\boldsymbol{T}_\tau, \boldsymbol{H}] = 0$$

mathematisch ausgedrückt. Statt des Operators für eine zeitliche Verschiebung verwendet man zweckmäßig die *Erzeugende der Transformation* oder den *Operator für eine infinitesimale Verschiebung in der Zeit*, den wir mit $\boldsymbol{I}(t)$ bezeichnen. Die Erzeugende ist als Ableitung des Operators nach einem Parameter für den Wert 0 dieses Parameters definiert.

Es ist also

$$\boldsymbol{I}(t) = \frac{\partial}{\partial \tau} \boldsymbol{T}_\tau \Big|_{\tau = 0}.$$

Die explizite Gestalt des Operators $\boldsymbol{I}(t)$ kann man leicht unter Berücksichtigung von

$$\boldsymbol{I}(t)\ \psi(t) = \frac{\partial}{\partial \tau} \boldsymbol{T}_\tau \psi(t) \Big|_{\tau = 0} = \frac{\partial}{\partial \tau}\ \psi(t - \tau) \Big|_{\tau = 0} = -\frac{\partial}{\partial t} \psi$$

erhalten:

$$\boldsymbol{I}(t) = -\frac{\partial}{\partial t}.$$

Der Energieerhaltungssatz hängt mit der Vertauschbarkeit des Operators $\boldsymbol{H}$ mit dem infinitesimalen Operator $\boldsymbol{I}(t)$ zusammen. In diesem Zusammenhang wird der Operator

$$-\,\mathrm{i}\hbar \boldsymbol{I}(t) = \mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t},$$

der die Dimension einer Energie hat, als *Energieoperator* bezeichnet. Man muß aber daran denken, daß diese Bezeichnung nur bedingt Sinn hat. Die Energie eines quantenmechanischen Systems ist in stationären Zuständen durch die Eigenwerte des Hamilton-Operators gegeben. Daher ist der Hamilton-Operator der Energieoperator des Systems, d. h. eine gewisse Funktion der Koordinaten- und Impuls-Operatoren. Im Gegensatz zu den räumlichen Koordinaten ist die Zeit kein Operator.

b) Die Homogenität des Raumes. Die Homogenität des Raumes äußert sich darin, daß sich die Eigenschaften eines abgeschlossenen Systems bei einer beliebigen Parallelverschiebung des ganzen Systems nicht ändern. Die Eigenschaften eines Systems werden in der Quantenmechanik durch den Hamilton-Operator beschrieben. Die Homogenität des Raumes bedeutet daher, daß der Hamilton-Operator bei einer beliebigen Parallelverschiebung des Systems um eine beliebige Strecke unverändert (invariant) bleibt. Eine beliebige endliche Verschiebung kann aus fininitesimalen Verschiebungen zusammengesetzt werden; deshalb

braucht man nur die Invarianz des Hamilton-Operators gegenüber einer infinitesimalen Verschiebung $\delta\mathfrak{a}$ zu betrachten.

Die Wellenfunktion hänge nur von den Koordinaten eines Teilchens ab. Bei einer infinitesimalen Verschiebung $\mathfrak{r}' = \mathfrak{r} + \delta\mathfrak{a}$ geht daher die Funktion $\psi(\mathfrak{r})$ nach (19.4) in die Funktion

$$\psi(\mathfrak{r} - \delta\mathfrak{a}) = \psi(\mathfrak{r}) - \delta\mathfrak{a}\nabla\psi(\mathfrak{r}) = (1 - \delta\mathfrak{a}\nabla)\psi(\mathfrak{r}) \tag{19.5}$$

über. Aus dieser Gleichung folgt, daß man den Faktor

$$\boldsymbol{T}_{\delta\mathfrak{a}} = (1 - \delta\mathfrak{a}\nabla) \tag{19.5a}$$

als *Operator für eine infinitesimale Verschiebung* bezeichnen kann; denn die Anwendung dieses Operators auf eine Funktion ist der Verschiebung des Ortsvektors $\mathfrak{r}$ um die Größe $\delta\mathfrak{a}$ äquivalent.

Die Invarianz des Operators $\boldsymbol{H}$ gegenüber einer Transformation, die durch den Operator $\boldsymbol{F}$ charakterisiert wird, bedeutet, daß die Anwendung von $\boldsymbol{F}$ auf die Funktion $\boldsymbol{H}\psi$ der Anwendung von $\boldsymbol{H}$ auf die Funktion $\boldsymbol{F}\psi$ äquivalent ist:

$$\boldsymbol{F}\boldsymbol{H}\psi = \boldsymbol{H}\boldsymbol{F}\psi.$$

Die Invarianz von $\boldsymbol{H}$ gegenüber einer Transformation, die durch den Operator $\boldsymbol{F}$ bewirkt wird, bedeutet mit anderen Worten die Vertauschbarkeit dieses Operators mit dem Hamilton-Operator:

$$\boldsymbol{F}\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}\boldsymbol{F},$$

oder das Verschwinden der quantenmechanischen Poisson-Klammern

$$\{\boldsymbol{F}, \boldsymbol{H}\}_{\mathrm{qu}} = 0.$$

Auf Grund von (19.5a) kann man jetzt sagen, daß die Invarianz des Hamilton-Operators gegenüber einer infinitesimalen Verschiebung die Gleichung

$$\nabla\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}\nabla$$

nach sich zieht; denn die Zahl 1 und der konstante Vektor $\delta\mathfrak{a}$ kommutieren mit jedem beliebigen Operator. Der Operator $\mathfrak{p}$ unterscheidet sich von ∇ nur um den konstanten Faktor $(-i\hbar)$, daher kann man die letzte Gleichung auch in der Form

$$\mathfrak{p}\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}\mathfrak{p} \tag{19.6}$$

schreiben. Aus der Homogenität des Raumes folgt also die Beziehung (19.6); diese beinhaltet auf Grund von (17.4), daß der Impuls eines freien Teilchens ein Integral der Bewegung ist.

Drückt man ∇ durch den Impulsoperator aus, so kann man den Operator für eine infinitesimale Verschiebung in die Gestalt

$$\boldsymbol{T}_{\delta\mathfrak{a}} = 1 - i\frac{\mathfrak{p}\,\delta\mathfrak{a}}{\hbar} \tag{19.7}$$

bringen. Den Operator für die Verschiebung um einen endlichen Vektor $\mathfrak{a}$ kann man durch wiederholte Anwendung von (19.7) erhalten; so gelangen wir zu

$$\boldsymbol{T}_{\mathfrak{a}} = \exp\left(-\mathrm{i}\frac{\mathfrak{p}\,\mathfrak{a}}{\hbar}\right). \tag{19.8}$$

Die drei Komponenten a_l des Vektors $\mathfrak{a}$ sind die Parameter des Operators für die Verschiebung $\mathfrak{a}$ (19.8). Die Erzeugende einer räumlichen Verschiebung oder der *Operator für eine infinitesimale räumliche Verschiebung* $\boldsymbol{I}(x_l)$ ist die Ableitung des Operators (19.8) nach dem Parameter a_l an der Stelle, wo alle drei Parameter gleich Null sind. Der Operator für eine infinitesimale Verschiebung längs der x-Achse ist demnach

$$\boldsymbol{I}(x_l) = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\,\mathfrak{p}_l$$

und ist unmittelbar mit der entsprechenden Projektion des Impulsoperators verknüpft.

Die Funktion ψ gehöre jetzt zu einem System von Teilchen. Der Operator für eine infinitesimale Verschiebung des ganzen Systems wird dann ebenfalls durch die Formel (19.7) gegeben. Unter dem Impulsoperator $\mathfrak{p}$ hat man jetzt den Operator für den Gesamtimpuls aller Teilchen des Systems zu verstehen:

$$\mathfrak{p} = \sum_i \mathfrak{p}_i.$$

In diesem Falle ergibt die Homogenität gegenüber räumlichen Verschiebungen den Erhaltungssatz für den Gesamtimpuls des Systems.

c) Isotropie des Raumes. Die Isotropie des Raumes (Äquivalenz aller Raumrichtungen) äußert sich in der Invarianz der Eigenschaften abgeschlossener Systeme gegenüber beliebigen Drehungen. Diese Invarianz gilt auch für Systeme in kugelsymmetrischen Feldern, wenn die Drehung um das Zentrum des Feldes erfolgt.

Wir wollen den Operator für eine infinitesimale Drehung definieren. Dabei beschreiben wir eine infinitesimale Drehung um den Winkel $\delta\varphi$ durch den Vektor $\delta\vec{\varphi}$; dieser zeigt in Richtung der Drehachse, sein Betrag ist gleich dem Drehwinkel. Die Änderung des Ortsvektors $\mathfrak{r}$ bei einer solchen Drehung wird durch den Ausdruck

$$\mathfrak{r} \to \mathfrak{r} + [\delta\vec{\varphi} \times \mathfrak{r}]$$

gegeben. Wir wollen die entsprechende Änderung der Wellenfunktion berechnen und dabei nur die Glieder erster Ordnung mitnehmen:

$$\psi(\mathfrak{r} - [\delta\vec{\varphi} \times \mathfrak{r}]) = \{1 - \delta\vec{\varphi}[\mathfrak{r} \times \nabla]\}\psi(\mathfrak{r}). \tag{19.9}$$

Aus dieser Gleichung folgt, daß

$$\boldsymbol{R}_{\delta\vec{\varphi}} = 1 - \delta\vec{\varphi}[\mathfrak{r} \times \nabla]$$

der Operator für eine infinitesimale Drehung um den Winkel $\delta\vec{\varphi}$ ist. Nach § 7 kann man das Vektorprodukt $[\mathfrak{r}\times\nabla]$ durch den Drehimpulsoperator ausdrücken:

$$-\mathrm{i}\hbar[\mathfrak{r} \times \nabla] = \mathfrak{L}.$$

Der Operator für eine infinitesimale Drehung um den Winkel $\delta\vec{\varphi}$ hängt also über die folgende Formel mit dem Drehimpulsoperator zusammen:

$$\boldsymbol{R}_{\delta\vec{\varphi}} = \left(1 - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\,\delta\vec{\varphi}\,\mathfrak{L}\right).$$

Die Invarianz des Hamilton-Operators gegenüber beliebigen infinitesimalen Drehungen bedeutet, daß dieser mit dem Operator $\boldsymbol{R}_{\delta\vec{\varphi}}$ oder mit der Projektion des Drehimpulsoperators auf die willkürliche Richtung der Drehachse vertauschbar ist; es gilt

$$\mathfrak{n}\mathfrak{L}\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}\mathfrak{n}\mathfrak{L}, \tag{19.10}$$

wo $\mathfrak{n}$ der Einheitsvektor in Richtung der Drehachse ist. Aus (19.10) folgt, daß die Projektion des Drehimpulses auf eine beliebige Richtung im freien Raum und in einem beliebigen kugelsymmetrischen Feld ein Integral der Bewegung ist. Ist das äußere Feld zylindersymmetrisch, so ist der Hamilton-Operator nur gegenüber einer Drehung um die Symmetrieachse invariant, und es bleibt nur die Projektion des Drehimpulses auf diese Richtung erhalten.

Aus dem Operator für eine infinitesimale Drehung um eine durch den Einheitsvektor $\mathfrak{n}$ gegebene Achse kann man den Operator für eine beliebige endliche Drehung α um dieselbe Achse bekommen:

$$\boldsymbol{R}_\alpha^{\mathfrak{n}} = \exp\left(-\,\mathrm{i}\mathfrak{L}\mathfrak{n}\frac{\alpha}{\hbar}\right). \tag{19.11}$$

Wie man dieser Gleichung entnimmt, ist die Erzeugende einer Drehung oder der *infinitesimale Drehoperator* um die Achse $\mathfrak{n}$ durch die Projektion des Drehimpulses auf diese Achse bestimmt:

$$\boldsymbol{I}(\mathfrak{n}) = \frac{-\mathrm{i}}{\hbar}\,\mathfrak{L}\mathfrak{n}. \tag{19.12}$$

Den Zusammenhang zwischen dem Operator für die Projektion des Drehimpulses und dem infinitesimalen Drehoperator für diese Achse kann man dazu benutzen, um die Operatoren für die Projektionen des Drehimpulses und die Vertauschungsrelationen zwischen ihnen zu bestimmen. Es sei α der Drehwinkel um die Achse Nr. 1. In einem kartesischen Koordinatensystem kann man dann den Operator für die Drehung um den Winkel α als Matrix

$$\boldsymbol{R}_\alpha = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\alpha & -\sin\alpha \\ 0 & \sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix}$$

schreiben. Der infinitesimale Drehoperator für eine Drehung um die Achse Nr. 1 ist demnach durch die Matrix

$$\boldsymbol{I}_1 = \left[\frac{\partial R_\alpha}{\partial\alpha}\right]_{\alpha=0} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

gegeben. Auf dieselbe Weise finden wir für die Drehungen um die beiden anderen Achsen

$$\boldsymbol{I}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{I}_3 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Wir verwenden diese Ausdrücke, beachten die Regeln der Matrizenmultiplikation und können so die Vertauschungsregeln für die infinitesimalen Drehoperatoren berechnen:

$$\boldsymbol{I}_1\boldsymbol{I}_2 - \boldsymbol{I}_2\boldsymbol{I}_1 = \boldsymbol{I}_3.$$

Die beiden anderen Beziehungen ergeben sich aus dieser Vertauschungsregel durch zyklische Vertauschung der Indizes. Wegen $\boldsymbol{I}_l = \frac{-i}{\hbar}\boldsymbol{L}_l$ folgen aus den gefundenen Vertauschungsregeln für die $\boldsymbol{I}_l$ auch die Vertauschungsregeln für die Projektionen des Drehimpulsoperators

$$\boldsymbol{L}_1\boldsymbol{L}_2 - \boldsymbol{L}_2\boldsymbol{L}_1 = i\hbar\boldsymbol{L}_3, \ldots .$$

Unter Verwendung des Zusammenhanges (19.12) kann man auch den Operator für den inneren Drehimpuls (den Spinoperator) definieren, der in der klassischen Physik kein Analogon hat, d. h., der nicht auf eine Funktion der Orts- und Impulsoperatoren zurückgeführt werden kann (s. § 64).

Bei den bisher besprochenen Translationen und Drehungen handelt es sich um kontinuierliche Transformationen, weil sie durch wiederholte Anwendung infinitesimaler Transformationen ausgeführt werden können. Die Invarianz des Hamilton-Operators gegenüber diesen Transformationen führt zu den Erhaltungssätzen für Impuls und Drehimpuls, die den Erhaltungssätzen in der klassischen Mechanik entsprechen. Die Symmetrieeigenschaften können jedoch nicht nur zu kontinuierlichen, sondern auch zu diskreten Transformationen Anlaß geben, die sich nicht auf infinitesimale Transformationen zurückführen lassen. In der klassischen Mechanik führt die Invarianz gegenüber solchen Transformationen zu keinen Erhaltungssätzen. In der Quantenmechanik dagegen gibt es keinen prinzipiellen Unterschied zwischen kontinuierlichen und diskreten Transformationen, deshalb folgen in der Quantenmechanik Erhaltungssätze auch aus der Invarianz gegenüber diskreten Transformationen.

Wir wollen uns eine solche diskrete Transformation ansehen, gegenüber der der Hamilton-Operator invariant ist — die *Spiegelung*. Bei einer Spiegelung, oder genauer einer räumlichen Spiegelung, werden gleichzeitig die Vorzeichen aller drei räumlichen Koordinaten eines Teilchens geändert:

$$x \to -x, \quad y \to -y, \quad z \to -z. \tag{19.13}$$

Bei einer Spiegelung geht ein Rechtssystem in ein Linkssystem über.

Der Hamilton-Operator eines beliebigen abgeschlossenen Systems, in dem elektromagnetische und Kernkräfte wirken, ist gegenüber Spiegelungen invariant. Diese Invarianz (Symmetrie in rechts- und linkshändigen Koordinatensystemen) bleibt auch für Systeme in einem kugelsymmetrischen äußeren Feld erhalten, wenn das Zentrum der Spiegelung im Zentrum des Feldes gewählt wird.

Den Operator für eine räumliche Spiegelung bezeichnen wir mit dem Buchstaben $\boldsymbol{P}$. Die Symmetrie in rechts und links findet ihren mathematischen Ausdruck in der Vertauschbarkeit des Operators $\boldsymbol{P}$ mit dem Hamilton-Operator

$$\boldsymbol{PH} = \boldsymbol{HP}.$$

Nach der Definition des Spiegelungsoperators bewirkt dieser bei Anwendung auf die Funktion $\psi(\mathfrak{r})$ die Transformation (19.13), d. h.

$$\psi(-\mathfrak{r}) = \boldsymbol{P}\psi(\mathfrak{r}).$$

Bestimmen wir die Eigenwerte des Spiegelungsoperators. Dazu haben wir die Gleichung

$$\boldsymbol{P}\,\psi(\mathfrak{r}) = P\,\psi(\mathfrak{r}) \tag{19.14}$$

zu lösen. Wir wenden auf beide Seiten der Gleichung (19.14) den Operator $\boldsymbol{P}$ an, beachten, daß die zweimalige Anwendung dieses Operators die Identität bedeutet, und erhalten

$$\psi(\mathfrak{r}) = P^2\,\psi(\mathfrak{r}).$$

Aus $P^2 = 1$ folgt $P = \pm 1$. Man kann also (19.14) in der Gestalt

$$\boldsymbol{P}\,\psi(\mathfrak{r}) = \pm\,\psi(\mathfrak{r}) \tag{19.15}$$

schreiben. Nach (19.15) kann man die Wellenfunktionen für die Zustände mit einem bestimmten Eigenwert des Operators $\boldsymbol{P}$ in zwei Klassen einteilen: *a)* Funktionen, die bei Anwendung des Spiegelungsoperators unverändert bleiben

$$\boldsymbol{P}\,\psi_{(+)} = \psi_{(+)};$$

die zugehörigen Zustände bezeichnet man als *gerade Zustände*; *b)* Funktionen, die bei der Anwendung des Spiegelungsoperators ihr Vorzeichen ändern

$$\boldsymbol{P}\,\psi_{(-)} = -\,\psi_{(-)};$$

die entsprechenden Zustände werden als *ungerade Zustände* bezeichnet.

Da der Spiegelungsoperator (Paritätsoperator) mit dem Hamilton-Operator kommutiert, ist die Parität eines Zustandes ein Integral der Bewegung. Die Invarianz des Hamilton-Operators gegenüber räumlichen Spiegelungen führt also zum *Erhaltungssatz für die Parität.*

Der Erhaltungssatz für die Parität ist bei allen Erscheinungen sehr genau erfüllt, die durch elektromagnetische Wechselwirkungen oder Wechselwirkungen durch Kernkräfte bestimmt werden. Bis 1956 hat man angenommen, daß dieses Gesetz ein allgemeingültiges Naturgesetz ist. 1956 ist jedoch festgestellt worden (Lee, Yang, Wu), daß der β-Zerfall von Atomkernen und die Zerfälle der μ-, π- und K-Mesonen und Hyperonen eine Asymmetrie aufweisen, die rechts und links voneinander unterscheidet. Bei schwachen Wechselwirkungen, die für die obengenannten Zerfälle verantwortlich sind, wird die Symmetrie von rechts und links zerstört (es wird die Invarianz gegenüber räumlichen Spiegelungen verletzt); demzufolge wird auch die Paritätserhaltung verletzt. In diesem Buch werden wir jedoch nur Erscheinungen behandeln, für die die Rechts-Links-Symmetrie vorhanden ist.

§ 20*. Gruppentheorie und Quantenmechanik

Sehen wir uns die Schrödinger-Gleichung

$$\boldsymbol{H}\,\psi_{n\alpha} = E_n\,\psi_{n\alpha} \tag{20.1}$$

an, aus der die Energien der stationären Zustände eines Systems berechnet werden. Hier sind $\psi_{n\alpha}$ die orthonormierten Eigenfunktionen des Hamilton-Operators $\boldsymbol{H}$ zur Energie E_n.

Die Schrödinger-Gleichung (20.1) kann nur in einigen einfachen Fällen exakt gelöst werden (s. Kapitel V und VI), in allen anderen Fällen muß man Näherungsmethoden zur Lösung verwenden, die wir in Kapitel VII behandeln werden. Eine ganze Reihe wichtiger Eigenschaften quantenmechanischer Systeme, die aus den Symmetrieeigenschaften folgen, kann man jedoch ohne direkte Lösung der Gleichung (20.1) finden. Diese Eigenschaften kann man leicht mit Hilfe der mathematischen Methoden der Gruppentheorie (s. Anhang E) feststellen.

Γ sei eine Gruppe von Symmetrietransformationen (Drehungen, Translationen, Spiegelungen usw.), denen gegenüber der Hamilton-Operator des Systems invariant ist; d. h., wenn g_1 ein beliebiges Element der Gruppe ist, dann gilt

$$g_1 \boldsymbol{H} = \boldsymbol{H} g_1 . \tag{20.2}$$

Unterwerfen wir beide Seiten der Gleichung (20.1) der Transformation g_1, dann erhalten wir mit Hilfe von (20.2)

$$\boldsymbol{H}(g_1 \psi_{n\alpha}) = E_n(g_1 \psi_{n\alpha}) . \tag{20.3}$$

Aus dieser Gleichung folgt, daß $(g_1 \psi_{n\alpha})$ eine Lösung der Gleichung (20.1) zu dem Eigenwert E_n ist. Man kann diese Funktion nach den Eigenfunktionen $\psi_{n\alpha}$ entwickeln:

$$g_1 \psi_{n\alpha} = \sum_\beta \psi_{n\beta} A_{\beta\alpha}(g_1) \tag{20.4}$$

mit

$$\sum_\beta |A_{\beta\alpha}(g_1)|^2 = 1 . \tag{20.5}$$

Die Gesamtheit der Koeffizienten $A_{\beta\alpha}(g_1)$ bildet die quadratische Matrix $\mathbf{A}(g_1)$. Nach (20.5) ist diese Matrix unitär.

Sind g_2 und g_3 andere Elemente der Gruppe Γ, so erhalten wir durch dieselben Überlegungen

$$g_2 \psi_{n\alpha} = \sum_{\beta'} \psi_{n\beta'} A_{\beta'\alpha}(g_2) , \tag{20.6}$$

$$g_3 \psi_{n\alpha} = \sum_{\beta''} \psi_{n\beta''} A_{\beta''\alpha}(g_3) . \tag{20.7}$$

Weiter setzen wir

$$g_3 = g_2 g_1 \tag{20.8}$$

voraus. Wenden wir jetzt g_2 auf beide Seiten der Gleichung (20.4) an und benutzen wir (20.6), so bekommen wir

$$g_2 g_1 \psi_{n\alpha} = \sum_{\beta\beta''} \psi_{n\beta''} A_{\beta''\beta}(g_2)\, A_{\beta\alpha}(g_1) . \tag{20.9}$$

Aus dem Vergleich von (20.7) mit (20.9) entnehmen wir

$$A_{\beta'\alpha}(g_3) = \sum_\beta A_{\beta'\beta}(g_2)\, A_{\beta\alpha}(g_1) . \tag{20.10}$$

Die letzte Gleichung kann man als Produkt von Matrizen schreiben:

$$\mathbf{A}(g_3) = \mathbf{A}(g_2)\, \mathbf{A}(g_1) . \tag{20.10a}$$

In gleicher Weise kann man sich davon überzeugen, daß die Gesamtheit der nach der Methode (20.4) für alle Elemente der Gruppe Γ gefundenen Matrizen $\mathbf{A}(g_i)$ eine Darstellung der Gruppe Γ zu dem Energieniveau E_n bildet. Die Dimension dieser Darstellung ist gleich dem Entartungsgrad des Niveaus E_n. In diesem Zusammenhang spricht man davon, daß das System der Eigenfunktionen $\psi_{n\alpha}$ die Basis für die entsprechende Darstellung der Gruppe Γ bildet. Die Darstellung $\mathbf{A}(g)$, die durch die Eigenfunktionen zu einem Energieniveau gebildet wird, ist zwangsläufig irreduzibel. Anderenfalls könnte man die Gesamtheit der Eigenfunktionen $\psi_{n\alpha}$ zu dem einen Wert E_n in zwei oder mehrere Teile einteilen; jede Funktion eines solchen Teiles würde dann für alle Elemente der Gruppe durch eine Linearkombination der Art (20.4) dargestellt, in der nur Funktionen aus dem betreffenden Teil der Eigenfunktionen vorkommen.

Der oben festgestellte Zusammenhang zwischen den Eigenfunktionen der Zustände mit einer bestimmten Energie und den irreduziblen Darstellungen einer Symmetriegruppe hat für die Charakterisierung der Zustände eines Systems große Bedeutung. Kennen wir die irreduziblen Darstellungen, so wissen wir damit auch, welche Entartungsgrade in diesem System möglich sind. Ferner kann man die Energiezustände eines Systems klassifizieren, indem man die zugehörigen irreduziblen Darstellungen angibt. Ohne die Schrödinger-Gleichung zu lösen, erhalten wir dadurch die Transformationsgesetze für die Wellenfunktionen der entsprechenden Zustände.

Wir wollen das Gesagte an einfachen Beispielen erläutern. Nehmen wir an, unser System habe eine Symmetrie, die durch die Gruppe C_{2v} charakterisiert wird (das ist zum Beispiel für die Moleküle H_2O, H_2S, SO_2 u. a. der Fall). Das ist eine Abelsche Gruppe, die insgesamt vier Symmetrieelemente enthält: das Einheitselement e (die Identität), eine zweizählige Symmetrieachse (Drehung um 180°) C_2 und zwei zueinander senkrechte Symmetrieebenen σ_v, $\sigma_{v'}$, die durch die Symmetrieachse gehen. Diese Gruppe hat vier Klassen und dementsprechend vier irreduzible Darstellungen. Die Darstellungen der Gruppe C_{2v} sind eindimensional, deshalb stimmen sie mit den Charakteren überein. In Tabelle 2 sind die Charaktere aller vier irreduziblen Darstellungen angegeben, die wir mit A, B_1, B_2 bzw. B_3 bezeichnet haben.

Tabelle 2

Charaktere der Symmetriegruppe C_{2v}

C_{2v}	e	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$
A	1	1	1	1
B_1	1	−1	−1	1
B_2	1	1	−1	−1
B_3	1	−1	1	−1

Da alle irreduziblen Darstellungen der Gruppe C_{2v} eindimensional sind, können keine Energiezustände des Systems entartet sein. Nach den Symmetrieeigenschaften kann man die Wellenfunktionen dieser Zustände in vier Typen entsprechend den vier irreduziblen Darstellungen einteilen. Ein Teil der Zustände

entspricht der irreduziblen Darstellung A. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, ändern sich die Wellenfunktionen dieser Zustände bei einer beliebigen Symmetrieoperation der Gruppe nicht. Diese Zustände bezeichnet man als die *Zustände mit der höchsten Symmetrie*. Der Zustand mit der niedrigsten Energie (Grundzustand) ist gewöhnlich ein Zustand höchster Symmetrie. Ein anderer Teil von Zuständen gehört zur irreduziblen Darstellung B_1. Die Wellenfunktionen dieser Zustände ändern bei den Symmetrieoperationen C_2 und σ_v ihr Vorzeichen. Es sind noch zwei weitere Typen von Zuständen möglich, die zu den beiden Darstellungen B_2 oder B_3 gehören müssen.

Tabelle 3

Charaktere der irreduziblen Darstellungen der Gruppe C_{3v}

C_{3v}	e	$2C_3$	$3\sigma_v$
A	1	1	1
B	1	1	-1
E	2	-1	0

Nehmen wir an, ein System habe eine durch die Gruppe C_{3v} charakterisierte Symmetrie. Eine solche Symmetrie haben zum Beispiel die NH_3-, CH_3Cl- und einige andere Moleküle. Die Gruppe C_{3v} hat sechs Symmetrieelemente, die in drei Klassen unterteilt werden: eine Klasse mit der Identität e als einzigem Element, eine Klasse mit den beiden Drehungen um die dreizählige Achse C_3 und die Klasse der Spiegelungen an den drei Symmetrieebenen. Die Gruppe C_{3v} hat drei irreduzible Darstellungen. Die Charaktere der irreduziblen Darstellungen der Gruppe C_{3v} sind in Tabelle 3 angegeben. Die beiden irreduziblen Darstellungen A und B der Gruppe C_{3v} sind von erster Ordnung, sie gehören daher zu nicht entarteten Zuständen des Systems. Der dritte mögliche Typ von Zuständen gehört zu der zweidimensionalen Darstellung E, die zugehörigen Zustände sind zweifach entartet. Andere Typen von Zuständen sind für dieses System unmöglich. Es gibt zum Beispiel keine dreifach entarteten Zustände, wenn man von der sogenannten zufälligen Entartung infolge einer speziellen potentiellen Energie absieht (s. §§ 32 und 37).

Als drittes Beispiel behandeln wir ein System mit einer Symmetrieachse. Hat dieses System kein Symmetriezentrum, dann ist seine Symmetriegruppe die Gruppe $C_{\infty v}$. Die Symmetrieelemente dieser Gruppe sind — neben dem Einheitselement e — alle möglichen Drehungen um die Achse C_∞ um einen beliebigen Winkel φ und die Spiegelungen σ_v an einer beliebigen Ebene, die diese Achse enthält. In der Gruppe $C_{\infty v}$ sind alle Symmetrieebenen äquivalent, deshalb bilden alle Spiegelungen σ_v eine Klasse mit einer kontinuierlichen Folge von Elementen. Um die Symmetrieachse sind Drehungen in zwei verschiedenen Richtungen möglich: um die Winkel $\pm\varphi$; es gibt daher in jeder Klasse zwei Elemente, die einer Drehung um den Winkel φ oder um $-\varphi$ entsprechen. Die Charaktere der irreduziblen Darstellungen der Gruppe $C_{\infty v}$ sind in Tabelle 4 zu finden.

Der Tabelle der Charaktere entnehmen wir, daß in einem System mit der Symmetriegruppe $C_{\infty v}$ zwei Typen von nichtentarteten Zuständen möglich sind.

Tabelle 4
Charaktere der irreduziblen Darstellungen der Gruppe $C_{\infty v}$

$C_{\infty v}$	e	$2C_\varphi$	σ_v
A	1	1	1
B	1	1	-1
E_1	2	$2\cos\varphi$	0
E_2	2	$2\cos 2\varphi$	0
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
E_n	2	$2\cos n\varphi$	0
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.

Die Wellenfunktionen für die Zustände, die zur irreduziblen Darstellung A gehören, weisen die höchste Symmetrie auf. Die Wellenfunktionen für die Zustände der irreduziblen Darstellung B ändern bei der Spiegelung an einer Ebene, die die Achse enthält, ihr Vorzeichen. Alle anderen Zustände sind zweifach entartet, weil sie zu den zweidimensionalen Darstellungen E_1, E_2, ... gehören müssen.

Mit Hilfe der Gruppentheorie kann man leicht Regeln dafür aufstellen, wann die Entartung der Zustände eines Systems durch Änderung der Symmetrie infolge eines äußeren Feldes vollständig oder teilweise aufgehoben wird. Die Gruppentheorie liefert auch einige Aussagen über die Übergangswahrscheinlichkeiten. Diese Probleme werden im folgenden behandelt werden.

§ 21*. Die Gestalt der Schrödinger-Gleichung in verschiedenen Koordinatensystemen

Wird der Ort eines Punktes mit Hilfe des Ortsvektors $\mathfrak{r}$ angegeben, dann lautet die Schrödinger-Gleichung zur Bestimmung der stationären Zustände eines Teilchens der Masse μ in einem äußeren Feld

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\mathfrak{r}) - E\right)\psi(\mathfrak{r}) = 0, \tag{21.1}$$

wobei $\nabla^2 = \operatorname{div}\operatorname{grad}$ der Laplace-Operator ist.

Wie in der klassischen Mechanik so kann man auch in der Quantenmechanik bei der Behandlung der Bewegung eines Teilchens in einem beliebigen äußeren Feld verschiedene Koordinaten verwenden: kartesische (x, y, z), Kugelkoordinaten (r, θ, φ), parabolische u. a. Manchmal kann die geschickte Wahl des Koordinatensystems unter Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften des Feldes die Lösung der Schrödinger-Gleichung bedeutend erleichtern.

Wir wollen uns die Gestalt der Schrödinger-Gleichung in einigen Koordinatensystemen verschaffen, die bei dem Studium der Bewegung von Teilchen in einem äußeren Feld nützlich sein können. Um die Gleichung (21.1) in einem bestimmten Koordinatensystem aufschreiben zu können, muß man sich die Operatoren für die kinetische und die potentielle Energie in diesem Koordinatensystem beschaffen.

Bei der potentiellen Energie braucht man nur die Ortsabhängigkeit explizit durch die betreffenden Koordinaten auszudrücken. Die Transformation des Operators für die kinetische Energie führt auf die Transformation des Laplace-Operators.

Wir wollen uns die Gestalt des Laplace-Operators in einem beliebigen orthogonalen krummlinigen Koordinatensystem verschaffen. Wie aus der Vorlesung über Differentialgeometrie bekannt ist, wird das Quadrat einer infinitesimalen Strecke in einem beliebigen orthogonalen krummlinigen Koordinatensystem $(q_1 q_2 q_3)$ durch den Ausdruck

$$\mathrm{d}s^2 = \sum_i D_i^2 \, \mathrm{d}q_i^2 \tag{21.2}$$

gegeben, worin D_i eine Funktion der q_i ist. Der Laplace-Operator erhält dabei die Gestalt

$$\nabla^2 \equiv \frac{1}{D_1 D_2 D_3} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{D_2 D_3}{D_1} \frac{\partial}{\partial q_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\frac{D_3 D_1}{D_2} \frac{\partial}{\partial q_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_3} \left(\frac{D_1 D_2}{D_3} \frac{\partial}{\partial q_3} \right) \right\}. \tag{21.3}$$

Für allgemeine krummlinige Koordinaten hat das Quadrat des Bogenelements die Gestalt

$$\mathrm{d}s^2 = \sum_{k,l} D_{kl} \, \mathrm{d}q_k \, \mathrm{d}q_l, \tag{21.4}$$

wobei $D_{kl} = D_{lk}$ beliebige Funktionen der Koordinaten q_i sind. In einem solchen Koordinatensystem wird der Laplace-Operator

$$\nabla^2 = \frac{1}{G} \sum_{k,l} \frac{\partial}{\partial q_k} \left(G D_{kl}^{-1} \frac{\partial}{\partial q_l} \right). \tag{21.5}$$

G ist dabei die Quadratwurzel aus der Determinante der Funktionen D_{kl}; D_{kl}^{-1} ist ein Element der zu (D_{kl}) inversen Matrix. Für orthogonale Koordinaten sind $D_{kl} = D_k^2 \, \delta_{kl}$, $G = D_1 D_2 D_3$ und $D_{kl}^{-1} = \frac{1}{D_k^2} \, \delta_{kl}$, und (21.5) führt auf (21.3) zurück.

Spezialfälle von (21.3) sind

$$\nabla^2 = \begin{cases} \dfrac{\partial^2}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial z^2} & \text{— kartesische Koordinaten} \\[2ex] \dfrac{1}{r^2} \dfrac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \dfrac{\partial}{\partial r} \right) + \dfrac{\Lambda}{r^2} & \text{— Kugelkoordinaten} \end{cases}$$

mit

$$\Lambda = \frac{1}{\sin \theta} \left\{ \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}. \tag{21.6}$$

Bei Problemen mit axialer Symmetrie benutzt man zweckmäßig parabolische Koordinaten ξ, η, φ, die durch die Gleichungen definiert werden:

$$x = \sqrt{\xi\eta}\cos\varphi, \quad y = \sqrt{\xi\eta}\sin\varphi, \quad z = \frac{1}{2}(\xi - \eta).$$

Die inversen Transformationen sind

$$\xi = r + z, \quad \eta = r - z, \quad \varphi = \operatorname{arctg}\frac{y}{x}, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}.$$

Das Quadrat einer infinitesimalen Länge wird durch den Ausdruck

$$ds^2 = \frac{\xi + \eta}{4\xi}\,d\xi^2 + \frac{\xi + \eta}{4\eta}\,d\eta^2 + \xi\eta\,d\varphi^2$$

gegeben. Der Laplace-Operator erhält demnach die Gestalt

$$\nabla^2 = \frac{4}{\xi + \eta}\left[\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\xi\frac{\partial}{\partial\xi}\right) + \frac{\partial}{\partial\eta}\left(\eta\frac{\partial}{\partial\eta}\right)\right] + \frac{1}{\xi\eta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}. \tag{21.7}$$

Durch Verwendung geeigneter Koordinaten unter Berücksichtigung der Symmetrie des Feldes $U(\mathfrak{r})$ gelingt es häufig, den Hamilton-Operator in eine Summe von zwei (oder mehr) Summanden zu zerlegen, so daß jeder Summand nur von einem Teil der betreffenden Variablen abhängt.

Es sei zum Beispiel

$$\boldsymbol{H}(q_1 q_2 q_3) = \boldsymbol{H}(q_1) + \boldsymbol{H}(q_2 q_3).$$

In diesem Falle kann man die Lösung der Gleichung (21.1) als Produkt der Funktionen

$$\psi(q_1 q_2 q_3) = \psi_1(q_1)\,\psi_2(q_2 q_3) \tag{21.8}$$

schreiben, die die Gleichungen

$$[\boldsymbol{H}(q_1) - \varepsilon]\,\psi_1(q_1) = 0,$$
$$[\boldsymbol{H}(q_2 q_3) - E + \varepsilon]\,\psi_2(q_2 q_3) = 0$$

befriedigen; ε ist dabei die zum Hamilton-Operator $\boldsymbol{H}(q_1)$ gehörige Energie. In einigen Fällen kann man den Hamilton-Operator in die Gestalt

$$\boldsymbol{H}(q_1 q_2 q_3) = \boldsymbol{F}(q_1) + f(q_1)\,\boldsymbol{\Phi}(q_2 q_3)$$

überführen. Auch in diesem Falle kann man die Lösung der Schrödinger-Gleichung als Produkt der Funktionen (21.8) ansetzen; diese Funktionen genügen jetzt den Gleichungen

$$[\boldsymbol{\Phi}(q_2 q_3) - \varepsilon]\,\psi_2(q_2 q_3) = 0,$$
$$[\boldsymbol{F}(q_1) + f(q_1)\,\varepsilon - E]\,\psi_1(q_1) = 0.$$

§ 22*. Die zeitliche Änderung von Zuständen, die durch die Dichtematrix beschrieben werden

In § 14 ist darauf verwiesen worden, daß der Zustand eines Systems manchmal nicht durch eine Wellenfunktion beschrieben werden kann. Es wurde die Dichtematrix ϱ eingeführt, mit deren Hilfe man die Mittelwerte einer beliebigen, für das System charakteristischen physikalischen Größe berechnen kann. Wir werden jetzt untersuchen, wie sich die Dichtematrix im Laufe der Zeit ändert.

Nach (14.7) werden die Elemente der Dichtematrix durch die Gleichung

$$\varrho_{n'n}(t) = \sum_i W(i)\, a_n^{*\,(i)}(t)\, a_{n'}^{(i)}(t) \tag{22.1}$$

definiert. Aus (22.1) folgt

$$\frac{\partial}{\partial t}\varrho_{n'n}(t) = \sum_i W(i)\left[\frac{\partial a_n^{*\,(i)}}{\partial t} a_{n'}^{(i)} + a_n^{*\,(i)}\frac{\partial a_{n'}^{(i)}}{\partial t}\right]. \tag{22.2}$$

Zur Berechnung der Ableitungen $\partial a_n^{(i)}/\partial t$ setzen wir $\Psi^{(i)} = \sum_n a_n^{(i)}(t)\,\psi_n(\xi)$ in die Schrödinger-Gleichung ein:

$$i\hbar\frac{\partial \Psi^{(i)}}{\partial t} = \boldsymbol{H}\Psi^{(i)}.$$

Die erhaltene Gleichung multiplizieren wir mit $\psi_m^*(\xi)$ und integrieren sie über den ganzen Variabilitätsbereich von ξ; so finden wir

$$i\hbar\frac{\partial a_m^{(i)}}{\partial t} = \sum_n \langle m|H|n\rangle\, a_n^{(i)} \tag{22.3}$$

mit

$$\langle m|H|n\rangle \equiv \int \psi_m^*(\xi)\,\boldsymbol{H}\psi_n(\xi)\,d\xi. \tag{22.4}$$

Jetzt setzen wir (22.3) in (22.2) ein und benutzen (22.1) und die Hermitezität der Matrix (22.4). Es wird dann

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\varrho_{n'n} = \sum_l \left[\langle n'|H|l\rangle\,\varrho_{ln} - \varrho_{n'l}\langle l|H|n\rangle\right]. \tag{22.5}$$

In Matrixschreibweise lautet diese Gleichung

$$i\hbar\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \boldsymbol{H}\varrho - \varrho\boldsymbol{H}. \tag{22.6}$$

Mit Hilfe der Definition (18.3) der quantenmechanischen Poisson-Klammern kann man die letzte Gleichung in die Gestalt

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \{\boldsymbol{H}, \varrho\}_{\text{qu}} \tag{22.6a}$$

bringen. Aus der Matrixgleichung (22.6) kann man die Dichtematrix für einen beliebigen Zeitpunkt berechnen, wenn diese zu einer gewissen Anfangszeit bekannt ist.

Die Funktionen ψ_n, für die die Koeffizienten a_n in (22.1) definiert sind, können auch Eigenfunktionen des Hamilton-Operators sein. In diesem Falle haben die Matrixelemente (22.4) die besonders einfache Gestalt

$$\langle m|H|n\rangle = E_n \delta_{mn}. \tag{22.7}$$

E_n sind dabei die Energieeigenwerte. Setzen wir (22.7) in (22.5) ein, so finden wir

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial \varrho_{n'n}(t)}{\partial t} = (E_{n'} - E_n)\, \varrho_{n'n}(t). \tag{22.8}$$

Die Gleichung (22.8) kann leicht integriert werden. Sind die Elemente der Dichtematrix zur Zeit $t = 0$ gleich $\varrho_{n'n}(0)$, so ist

$$\varrho_{n'n}(t) = \varrho_{n'n}(0) \exp\left\{\mathrm{i}\,(E_n - E_{n'}) \frac{t}{\hbar}\right\}.$$

Die Elemente der Dichtematrix zeigen also eine harmonische Zeitabhängigkeit. Die Frequenz wird durch die Differenz der Energien in den Zuständen n und n' bestimmt, für die das Matrixelement berechnet worden ist.

III. DER ZUSAMMENHANG DER QUANTENMECHANIK MIT DER KLASSISCHEN MECHANIK

§ 23. Der Grenzübergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik

Wie in § 17 bemerkt worden ist, unterscheidet sich die Bewegungsgleichung eines Teilchens in hinreichend stetigen äußeren Feldern für große Impulse des Teilchens nur wenig von der klassischen Newtonschen Gleichung. Wir wollen nun den Grenzübergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik vollständiger untersuchen. Dieser Grenzübergang ist formal dem Übergang von der Wellenoptik zur geometrischen Optik analog. Diese Analogie ist in den ersten Arbeiten benutzt worden, die dann zur Schaffung der Quantenmechanik geführt haben.

Man kann die Bedingungen für den Grenzübergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik am einfachsten untersuchen, wenn man die Wellenfunktion in der Form

$$\psi(\mathfrak{r}, t) = \exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar} S(\mathfrak{r}, t)\right\} \tag{23.1}$$

darstellt. Setzen wir (23.1) in die Schrödinger-Gleichung für die Bewegung eines Teilchens der Masse μ in einem Kraftfeld mit der potentiellen Energie $U(\mathfrak{r})$ ein, so finden wir die Gleichung

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{(\nabla S)^2}{2\mu} + U(\mathfrak{r}) - \frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}\nabla^2 S \tag{23.2}$$

zur Berechnung der komplexen Funktion $S(\mathfrak{r}, t)$.

Falls wir den letzten Summanden auf der rechten Seite der exakten quantenmechanischen Gleichung (23.2) weglassen könnten, würden wir die aus der klassischen Mechanik [5] bekannte Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung erhalten:

$$-\frac{\partial S_0}{\partial t} = \frac{(\nabla S_0)^2}{2\mu} + U(\mathfrak{r}). \tag{23.3}$$

Die Gleichung (23.3) ist eine partielle Differentialgleichung erster Ordnung in der reellen Wirkungsfunktion, die durch die Lagrange-Funktion (L) als das Integral

$$S_0(\mathfrak{r}, t) = \int_a^t L(\mathfrak{r}, \dot{\mathfrak{r}}, t')\,\mathrm{d}t'$$

definiert ist. Die Bahnkurve eines Teilchens ist in der klassischen Mechanik normal zu den Flächen $S = \text{const}$. Das erkennt man sofort daraus, daß der

Impuls eines Teilchens durch die folgende Beziehung bestimmt wird:

$$\mathfrak{p} = \operatorname{grad} S_0 .$$

Aus dem Vergleich von (23.2) mit der Gleichung (23.3) ersehen wir, daß der Übergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik formal dem Übergang $\hbar \to 0$ entspricht, ähnlich wie der Übergang von der relativistischen Mechanik zur nichtrelativistischen $c \to \infty$ entspricht. Da $\hbar$ eine konstante Größe ist, hat man einen solchen Grenzübergang mit einer gewissen Vorsicht zu verstehen. Er ist nur dann gerechtfertigt, wenn die Glieder in der Gleichung (23.2), die $\hbar$ enthalten, gegenüber den anderen Gliedern der Gleichung klein sind.

Wir wollen jetzt feststellen, wann eine klassische Beschreibung quantenmechanischer Systeme möglich ist. Um die notwendigen Untersuchungen zu vereinfachen, behandeln wir stationäre Zustände. In stationären Zuständen hat die Energie des Systems einen bestimmten Wert. Die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion wird durch diesen Wert vollkommen bestimmt:

$$\psi(\mathfrak{r}, t) = \psi(\mathfrak{r}) \exp\left(-i \frac{Et}{\hbar}\right).$$

Für stationäre Zustände kann man daher in (23.1) die Zeitabhängigkeit in der Funktion $S(\mathfrak{r}, t)$ explizit abtrennen, d. h., man kann

$$S(\mathfrak{r}, t) = \sigma(\mathfrak{r}) - Et \tag{23.4}$$

setzen. Dabei geht (23.2) in die Gleichung

$$\frac{(\nabla\sigma)^2}{2\mu} + U(\mathfrak{r}) - E - \frac{i\hbar\nabla^2\sigma}{2\mu} = 0 \tag{23.5}$$

über. Der Übergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik besteht nun darin, die Gleichung (23.5) durch die Gleichung der klassischen Mechanik

$$\frac{(\nabla\sigma_0)^2}{2\mu} + U(\mathfrak{r}) - E = 0 \tag{23.6}$$

für die Funktion σ_0 zu ersetzen. σ_0 hängt nur von den Koordinaten ab und ist mit dem Teilchenimpuls über die Beziehung

$$\mathfrak{p} = \operatorname{grad} \sigma_0 \tag{23.7}$$

verknüpft. Man kann die Gleichung (23.5) durch die Gleichung (23.6) ersetzen, wenn

$$(\nabla\sigma_0)^2 \gg \hbar\, |\nabla^2\sigma_0| \tag{23.8}$$

ist. Die Ungleichung (23.8) kann man daher als die Bedingung ansehen, unter der die Quantenmechanik in die klassische Mechanik übergeht.

Unter Verwendung von (23.7) kann man die Bedingung (23.8) in die folgende Gestalt bringen:

$$p^2 \gg \hbar\, |\operatorname{div} \mathfrak{p}| . \tag{23.9}$$

Im Spezialfall einer eindimensionalen Bewegung wird aus der Ungleichung (23.9)

$$1 \gg \frac{\hbar \left| \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} \right|}{p^2} = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial \lambda}{\partial x} \tag{23.10}$$

oder $\lambda \gg \lambda/2\pi \, \mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}x$, d. h., die Änderung der Wellenlänge auf der Strecke $\lambda/2\pi$ muß sehr klein gegenüber der Wellenlänge selbst sein. Bezeichnen wir die charakteristischen Abmessungen des Systems mit a, so ist $\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}x \sim \lambda/a$, und die Ungleichung (23.10) geht über in die Ungleichung

$$\lambda \ll a .$$

Man kann der Ungleichung (23.10) auch die andere Form

$$p^3 \gg \mu \hbar \left| \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x} \right| \tag{23.11}$$

geben, wenn man die Beziehung $p = \sqrt{2\mu(E - U)}$ verwendet. Aus (23.11) folgt, daß man ein quantenmechanisches System genähert klassisch behandeln kann, wenn die Teilchen große Impulse haben und sich in einem Feld mit kleinen Gradienten bewegen.

Ist die Ungleichung (23.11) erfüllt, dann kann man ein Näherungsverfahren zur Lösung quantenmechanischer Probleme entwickeln, mit dem Korrekturen zur klassischen Beschreibung berechnet werden. Dieses Verfahren erhielt die Bezeichnung *quasiklassische Näherung* oder *Phasenintegralmethode.* Manchmal wird dieses Verfahren auch als Wentzel-Kramers-Brillouin-Näherung (WKB-Methode) bezeichnet.

§ 24. Quasiklassische Näherung

Die quasiklassische Näherung ist ein Näherungsverfahren zur Lösung der quantenmechanischen Gleichung (23.5) für die Funktion $\sigma(\mathfrak{r})$. Aus $\sigma(\mathfrak{r})$ wird die Wellenfunktion stationärer Zustände über die Beziehung

$$\psi(\mathfrak{r}) = \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\,\sigma(\mathfrak{r})\right) \tag{24.1}$$

berechnet. Die Lösung der Gleichung (23.5) wird als formale Entwicklung

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\sigma_1 + \left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\right)^2 \sigma_2 + \cdots \tag{24.2}$$

angesetzt. Sind die Voraussetzungen für die quasiklassische Näherung (23.9) erfüllt, dann sind die höheren Glieder in dieser Reihe bedeutend kleiner als die vorhergehenden, und man kann zur Lösung der Gleichung (23.5) die Methode der sukzessiven Approximationen verwenden.

Wir setzen (24.2) in die Gleichung (23.5) ein und vergleichen die Koeffizienten gleicher Potenzen von $\hbar$. So ergibt sich das gekoppelte Gleichungssystem

$$\left.\begin{aligned} (\nabla\sigma_0)^2 + 2\mu[U(\mathfrak{r}) - E] &= 0, \\ \nabla\sigma_1\nabla\sigma_0 + \frac{1}{2}\nabla^2\sigma_0 &= 0, \\ (\nabla\sigma_1)^2 + 2\nabla\sigma_0\nabla\sigma_2 + \nabla^2\sigma_1 &= 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \tag{24.3}$$

Durch Lösen der ersten Gleichung des Systems (24.3) kann man die Funktion $\sigma_0(\mathfrak{r})$ bestimmen. Aus der zweiten Gleichung berechnet man dann σ_1 usw. Gewöhnlich beschränkt man sich auf σ_0 und σ_1.

Zur Illustration des Rechenverfahrens behandeln wir den eindimensionalen Fall. Die Ableitung nach x werden wir mit einem Strich bezeichnen. Wir können dann das Gleichungssystem (24.3) in die folgende Form bringen:

$$\left.\begin{aligned} &(\sigma_0')^2 = p^2(x), \\ &2\sigma_1' = -\frac{\sigma_0''}{\sigma_0'}, \\ &2\sigma_2' = -\frac{\sigma_1'' + (\sigma_1')^2}{\sigma_0'}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \tag{24.4}$$

Die höheren Näherungen σ_1', σ_2', ... ergeben sich demnach aus der nullten Näherung

$$\sigma_0' = \pm\, p(x) = \pm\sqrt{2\mu(E - U(x))} \tag{24.5}$$

durch einfache Differentiation. Aus der zweiten Gleichung (24.4) folgt speziell

$$\sigma_1 = -\ln\sqrt{p} + \ln C. \tag{24.6}$$

Durch Integration von (24.5) über x erhalten wir σ_0. Mit Hilfe von (24.6), (24.2) und (24.1) können wir dann in der quasiklassischen Näherung die Wellenfunktion angeben, die die Schrödinger-Gleichung bis zu Gliedern der Ordnung $\hbar^2$ erfüllt:

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{|p|}}\exp\left\{i\int_a^x k(x')\,dx'\right\} + \frac{C_1}{\sqrt{|p|}}\exp\left\{-i\int_a^x k(x')\,dx'\right\} \tag{24.7}$$

mit

$$k(x) = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu[E - U(x)]}.$$

Der Bereich $E > U(x)$ wird als *klassisch erlaubter Bereich* bezeichnet. In diesem Bereich ist $k(x)$ eine reelle Funktion, und $\hbar k(x)$ ist der Impuls des Teilchens als Ortsfunktion. In diesem Bereich kann man die Wellenfunktion (24.7) immer als Funktion schreiben, die von zwei im allgemeinen komplexen Parametern abhängt:

$$\psi(x) = \frac{A}{\sqrt{p}}\sin\left\{\int_a^x k(x')\,dx' + \alpha\right\}. \tag{24.7a}$$

Die Amplitude der Wellenfunktion (24.7a) ist proportional zu $1/\sqrt{p}$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Teilchen in einem kleinen Volumen ist daher im wesentlichen proportional zu $1/p$, d. h. umgekehrt proportional zur Geschwindigkeit des klassischen Teilchens. Die Werte x_i, für die $E = U(x_i)$ ist, heißen *Umkehrpunkte*. Das sind diejenigen Punkte, in denen ein klassisches Teilchen zur Ruhe kommt, $p(x_i) = 0$, und sich dann in entgegengesetzter Richtung bewegt. Die Wellenfunktion (24.7) wird im Bereich von Umkehrpunkten unendlich. Diese Divergenz hängt damit zusammen, daß die quasiklassische Näherung nach (23.11) für kleine Impulse unbrauchbar wird. x_0 sei ein Umkehrpunkt. Wir wollen den Abstand $|x - x_0|$ bestimmen, in dem man die quasiklassische Näherung noch verwenden kann. Dazu entwickeln wir die potentielle Energie im Punkt $x = x_0$ in eine Reihe und schreiben

$$p^2 = 2\mu[E - U(x)] \approx 2\mu \left|\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x}\right| |x - x_0|:$$

Diesen Wert setzen wir in (23.11) ein und finden, daß die quasiklassische Näherung bis zu Abständen vom Umkehrpunkt anwendbar ist, die die Ungleichung

$$|x - x_0| \gg \frac{1}{2}\left(\frac{\hbar^2}{\mu\left|\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x}\right|}\right)^{1/3} \tag{24.8}$$

oder

$$|x - x_0| \gg \frac{\hbar}{2p} = \frac{\lambda}{4\pi} \tag{24.9}$$

befriedigen. λ ist dabei die dem Impuls im Punkte x entsprechende Wellenlänge

Der Bereich $E < U(x)$ wird als *klassisch nicht erlaubter Bereich* bezeichnet. In diesem Bereich ist $k(x)$ eine imaginäre Funktion. Wir setzen $k(x) = \mathrm{i}\varkappa(x)$ mit der reellen Funktion $\varkappa(x) = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu(U(x) - E)}$ und bringen (24.7) in die Gestalt

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{|p|}}\exp\left(-\int_a^x \varkappa(x')\,\mathrm{d}x'\right) + \frac{C_1}{\sqrt{|p|}}\exp\left(\int_a^x \varkappa(x')\,\mathrm{d}x'\right). \tag{24.10}$$

Der erste Summand in (24.10) nimmt mit wachsendem x exponentiell ab, der zweite Summand exponentiell zu. Diese quasiklassischen Funktionen können nur dann praktisch verwendet werden, wenn bekannt ist, wie die exponentielle Lösung an einem Umkehrpunkt an die periodische Lösung anzuschließen ist. In dem kleinen Intervall (a, b) der Länge $\left(\frac{\hbar^2}{\mu\left|\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x}\right|}\right)^{1/3}$ um den Umkehrpunkt kann man die quasiklassische Näherung nicht verwenden und muß die exakte eindimensionale Schrödinger-Gleichung lösen.

Der Zusammenhang zwischen der periodischen und der exponentiellen Lösung ergibt sich aus den Forderungen, daß die exponentielle Lösung für $x = a$ stetig in die exakte Lösung übergehen soll; für $x = b$ soll die exakte Lösung stetig an die periodische angeschlossen werden. In den beiden folgenden Paragraphen werden wir Beispiele für die Verwendung der quasiklassischen Methode angeben

§ 25*. Die Bohr-Sommerfeldsche Quantisierung

Wir wollen die Energieniveaus und die Wellenfunktion für ein Teilchen mit der Masse μ in einer eindimensionalen Potentialmulde wie in Abb. 2 nach der quasiklassischen Methode berechnen. Die potentielle Energie $U(x)$ ist so beschaffen, daß es für eine beliebige Energie $E > U(x)_{\min}$ nur zwei Umkehrpunkte gibt, die aus der Gleichung

$$U(x_1) = U(x_2) = E$$

berechnet werden. In der Nähe des Umkehrpunktes x_1 sondern wir den Bereich b_1, a_1 aus und in der Nähe des Umkehrpunktes x_2 den Bereich b_2, a_2; in diesen Bereichen ist die quasiklassische Näherung unbrauchbar. Diese Bereiche sind in Abb. 2 schraffiert. In den Bereichen I und III kann man die Funktionen der quasiklassischen Näherung (24.10) verwenden.

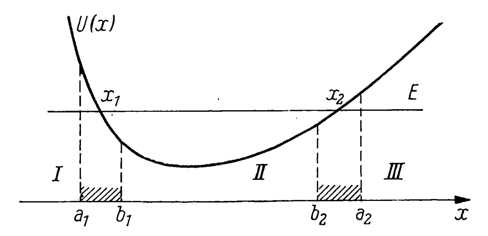


Abb. 2. Bewegung eines Teilchens in einer eindimensionalen Potentialmulde

Die Funktionen, die in diesen Bereichen bei Entfernung von den Umkehrpunkten exponentiell abnehmen, sind

$$\psi_{\mathrm{I}}(x) = \frac{C_1}{\sqrt{|p|}} \exp\left\{-\int_x^{x_1} \varkappa(x')\,\mathrm{d}x'\right\}, \qquad x < a_1, \tag{25.1}$$

$$\psi_{\mathrm{III}}(x) = \frac{C}{\sqrt{|p|}} \exp\left\{-\int_{x_2}^{x} \varkappa(x')\,\mathrm{d}x'\right\}, \qquad x > a_2. \tag{25.2}$$

Die periodische Lösung mit den beiden willkürlichen Konstanten A und α kann man nach (24.7a) in der Form

$$\psi_{\mathrm{II}}(x) = \frac{A}{\sqrt{p}} \sin\left\{\int_{x_1}^{x} k(x')\,\mathrm{d}x' + \alpha\right\}, \qquad b_1 \leqq x \leqq b_2 \tag{25.3}$$

schreiben. Wie schon oben bemerkt worden ist, kann man die quasiklassische Näherung in den Bereichen a_1, b_1 und a_2, b_2 nicht verwenden. Hier muß man die Schrödinger-Gleichung lösen, die man in die Gestalt

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + k^2\psi = 0 \quad \text{mit} \quad k^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}\,[E - U(x)] \tag{25.4}$$

bringen kann. Sehen wir uns die Gleichung (25.4) in dem kleinen Bereich (a_1, b_1) an.

In diesem Bereich kann man die potentielle Energie in eine Reihe entwickeln und nur die ersten beiden Glieder beibehalten:

$$U(x) = E - F(x - x_1), \quad F = \left| \left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x} \right)_{x=x_1} \right|.$$

Setzen wir diesen Ausdruck in die Gleichung (25.4) ein, so erhalten wir die Gleichung

$$\left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + F(x - x_1) \right] \psi(x - x_1) = 0. \tag{25.5}$$

Wie in § 28 gezeigt wird, wird die nichtnormierte Lösung dieser Gleichung durch die Airysche Funktion $\Phi(\xi)$ gegeben:

$$\psi(x - x_1) = \Phi(\xi)$$

mit

$$\xi = \left(\frac{2\mu F}{\hbar^2} \right)^{1/3} (x_1 - x). \tag{25.6}$$

Nach (24.8) werden die Grenzen des Bereichs, in dem man die Lösung der Gleichung (25.5) verwenden muß, durch die Ungleichung

$$|x - x_1| \gg \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^2}{\mu \left| \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x} \right|} \right)^{1/3} \quad \text{oder} \quad |\xi| \gg 1$$

bestimmt. Uns interessiert die Lösung von (25.5) nur an den Grenzen dieses Bereichs. Man kann daher für die Funktion ψ an den Bereichsgrenzen die asymptotische Darstellung für die Airysche Funktion für $|\xi| \gg 1$ verwenden. Wir benutzen (28.18) und die asymptotische Darstellung der Bessel-Funktionen für große Werte des Argumentes (s. Anhang D) und finden

$$\psi(\xi) = \begin{cases} \frac{1}{2} \xi^{-1/4} \exp\left\{ -\frac{2}{3} \xi^{3/2} \right\} & \text{für} \quad \xi \gg 1; \\ |\xi|^{-1/4} \sin\left\{ \frac{2}{3} |\xi|^{3/2} + \frac{\pi}{4} \right\} & \text{für} \quad \xi \ll -1. \end{cases} \tag{25.7}$$

Für $x > x_1$ ist

$$k(x) = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} [E - U(x)]} = \sqrt{\frac{2\mu F}{\hbar^2} (x - x_1)}$$

und folglich

$$\frac{2}{3} |\xi|^{3/2} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2\mu F}{\hbar^2}} (x - x_1)^{3/2} = \int_{x_1}^{x} k(y)\, \mathrm{d}y.$$

Für $x < x_1$ haben wir

$$\varkappa(x) = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} [U(x) - E]} = \sqrt{\frac{2\mu F}{\hbar^2} (x_1 - x)}$$

und demnach

$$\frac{2}{3}\,\xi^{3/2} \equiv \frac{2}{3}\sqrt{\frac{2\mu F}{\hbar^2}}\,(x_1 - x)^{3/2} = \int\limits_x^{x_1} \varkappa(y)\,dy.$$

Somit kann man die Lösung der Gleichung (25.5) an den Grenzen des Intervalls a_1, b_1 in der Gestalt

$$\psi(x) = \begin{cases} \dfrac{B}{2\sqrt{|p|}} \exp\left\{-\int\limits_x^{x_1} \varkappa(y)\,dy\right\} & \text{an der Grenze} \quad a_1; \\ \dfrac{B}{\sqrt{p}} \sin\left\{\int\limits_{x_1}^{x} k(y)\,dy + \dfrac{\pi}{4}\right\} & \text{an der Grenze} \quad b_1 \end{cases} \tag{25.8}$$

schreiben. Aus dem Vergleich von (25.8) mit (25.1) und (25.3) ersehen wir, daß die Wellenfunktion aus dem Bereich I stetig in den Bereich II übergehen wird, wenn

$$B = A, \quad 2C_1 = A \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{\pi}{4} \tag{25.9}$$

sind.

Die Lösung der Gleichung (25.6) an den Grenzen des Intervalls b_2, a_2 um den zweiten Umkehrpunkt kann man unmittelbar aus (25.8) erhalten. Dazu kehrt man die Richtung der x-Achse um und verwendet x_2 als feste Integrationsgrenze. Auf diese Weise bekommen wir

$$\left.\begin{array}{ll} \dfrac{D}{2\sqrt{|p|}} \exp\left\{-\int\limits_{x_2}^{x} \varkappa(x')\,dx'\right\} & \text{an der Grenze} \quad a_2; \\ \dfrac{D}{\sqrt{p}} \sin\left\{\int\limits_{x}^{x_2} k(x')\,dx' + \dfrac{\pi}{4}\right\} & \text{an der Grenze} \quad b_2. \end{array}\right\} \tag{25.10}$$

Mit (25.9) formen wir die Lösung (25.3) um in

$$\begin{aligned} \psi_{II}(x) &= \frac{A}{\sqrt{p}} \sin\left\{\int\limits_{x_1}^{x} k(x')\,dx' + \frac{\pi}{4}\right\} = \\ &= \frac{-A}{\sqrt{p}} \sin\left\{\int\limits_{x}^{x_2} k(x')\,dx' + \frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2} + \int\limits_{x_2}^{x_1} k(x')\,dx'\right\}. \end{aligned} \tag{25.11}$$

Jetzt sehen wir: Die Lösung (25.10) gewährleistet einen stetigen Übergang der Wellenfunktion (25.11) aus dem Bereich II in die Wellenfunktion (25.2) des Bereichs III, wenn die Bedingungen

$$D = 2C = (-1)^{n+1} A$$

und

$$\int\limits_{x_2}^{x_1} k(x')\,dx' - \frac{\pi}{2} = n\pi \quad \text{mit} \quad n = 0, 1, 2, \ldots$$

erfüllt sind. Weiter führen wir das Phasenintegral $\oint p\,\mathrm{d}x = 2\int\limits_{x_1}^{x_2} p\,\mathrm{d}x$ entlang des Weges vom Punkte x_1 nach x_2 und zurück von x_2 nach x_1 ein, d. h. das Integral über eine ganze Periode der klassischen Bewegung. Damit bringen wir die letzte Gleichung in die Gestalt

$$\oint p\,\mathrm{d}x = 2\pi\hbar\left(n + \frac{1}{2}\right). \tag{25.12}$$

Die Gleichung (25.12) bestimmt im quasiklassischen Fall die stationären Zustände des Teilchens. Sie entspricht der *Bohr-Sommerfeldschen Quantisierungsvorschrift.*

Außerhalb des Intervalls x_1, x_2 nimmt die Funktion ψ exponentiell ab, im Intervall selbst ist die Funktion

$$\psi(x) = \frac{A}{\sqrt{p}} \sin\left\{\int\limits_{x_1}^{x} k(x')\,\mathrm{d}x' + \frac{\pi}{4}\right\} \tag{25.13}$$

periodisch. Die Phasenkonstante im Sinus von $\int\limits_{x'}^{x} k(x')\,\mathrm{d}x' + \frac{\pi}{4}$ ändert sich dabei nach (25.12) von $\frac{\pi}{4}$ auf $\left(n + \frac{3}{4}\right)\pi$, wenn sich x von x_1 bis x_2 ändert. Die Funktion ψ verschwindet folglich in diesem Intervall n-mal. Die Quantenzahl n in der Formel (25.12) gibt also die Zahl der Knoten der Wellenfunktion zwischen den Umkehrpunkten an. Nach (24.9) ist die quasiklassische Näherung nur bis zu einem Abstand von einigen Wellenlängen an die Umkehrpunkte heran gültig. Die Lösung (25.13) ist daher nur dann eine gute Näherung, wenn der Abstand zwischen den Umkehrpunkten sehr viele Wellenlängen beträgt, $\lambda \ll x_2 - x_1$. *Man kann die quasiklassische Näherung mit anderen Worten nur für Zustände mit großen Quantenzahlen n verwenden.*

Die quasiklassische Funktion (25.13) ist eine rasch veränderliche Funktion. Man kann deshalb bei der Bestimmung der Konstanten A aus der Normierungsbedingung für die Funktion im Intervall x_1, x_2 das Quadrat des Sinus durch dessen Mittelwert 1/2 ersetzen. Dann erhalten wir

$$A = \left[\frac{2}{\int\limits_{x_1}^{x_2} \frac{\mathrm{d}x}{p}}\right]^{1/2}.$$

$\mu \int\limits_{x_1}^{x_2} \mathrm{d}x/p = T/2$ ist die Zeit, die das Teilchen braucht, um die Strecke $x_2 - x_1$ zurückzulegen. Mit dieser Größe kann man die Kreisfrequenz für die periodische Bewegung des Teilchens, $\omega = 2\pi/T$, einführen.

Wir drücken A durch diese Frequenz aus und finden aus (25.13) die normierte Funktion für die quasiklassische Bewegung

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2\mu\omega}{\pi p}} \sin\left\{\frac{1}{\hbar}\int\limits_{x_1}^{x} p\,\mathrm{d}x + \frac{\pi}{4}\right\}.$$

Als einfachste Anwendung der quasiklassischen Methode zur Berechnung der Energie stationärer Zustände behandeln wir den harmonischen Oszillator, d. h. ein System mit der potentiellen Energie $U(x) = \mu\omega_0^2 x^2/2$. Die Umkehrpunkte bezeichnen wir mit $x = \pm a$; dann sind $E = \mu\omega_0^2 a^2/2$ und $p = \mu\omega_0 \sqrt{a^2 - x^2}$. Folglich ist

$$\oint p\,\mathrm{d}x = 2\pi \frac{E}{\omega_0}.$$

Den erhaltenen Wert setzen wir in (25.12) ein und bekommen die Energien der stationären Zustände für große n:

$$E = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right). \tag{25.14}$$

Wie in Kapitel V gezeigt wird, wird die Energie der stationären Zustände eines harmonischen Oszillators bei exakter Lösung der Schrödinger-Gleichung für alle Werte von n durch die Formel (25.14) gegeben.

Die Arbeiten von A. Sokolow u. a. [6] befassen sich mit der Entwicklung der WKB-Methode zur näherungsweisen Berechnung der Energieeigenwerte für ein Teilchen in einem Zentralfeld.

§ 26. Durchdringen eines Potentialwalls. Bewegung eines Teilchens über einem Potentialwall und in einem Potentialtopf

Wie schon erwähnt wurde, kann man die quasiklassischen Lösungen (24.7a) für den klassisch erlaubten Bereich und (24.10) für den klassisch nicht erlaubten Bereich für alle x in einem gewissen Abstand von den Umkehrpunkten verwenden, wenn die potentielle Energie eine stetige Funktion von x ist. Falls ein Potential in einem Punkt (der kein Umkehrpunkt ist) einen Sprung enthält und abgesehen von dem Sprung eine stetige Funktion von x ist, so kann man in den

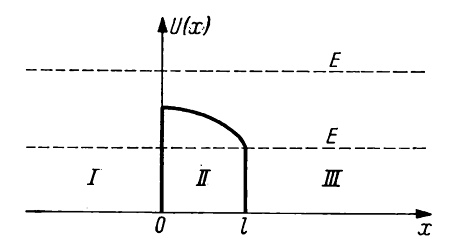


Abb. 3. Bewegung eines Teilchens an einem Potentialwall

durch den Sprung getrennten Bereichen ebenfalls die quasiklassischen Wellenfunktionen verwenden. Die Anschlußbedingungen für die Wellenfunktionen auf beiden Seiten des Potentialsprunges sind: Stetigkeit der Wellenfunktion und deren Ableitung an der Sprungstelle.

Wir wollen die Anwendung der quasiklassischen Näherung für ein Potential mit Sprüngen erläutern. Dazu betrachten wir ein Teilchen in einem Feld mit der potentiellen Energie, wie sie in Abb. 3 dargestellt ist. Nach der klassischen Mechanik wird das Teilchen an dem Potentialwall reflektiert, wenn die Gesamtenergie E des Teilchens kleiner als das Maximum $U_{\max}$ der potentiellen Energie ist. Für $E > U_{\max}$ fliegt das Teilchen ungestört über den Potentialwall hinweg. Der Potentialwall ist für ein klassisches Teilchen mit $E > U_{\max}$ völlig durchlässig; für $E < U_{\max}$ ist der Potentialwall ein vollkommener Spiegel. In der Quantenmechanik sind diese beiden Behauptungen dagegen nicht richtig. Es gibt immer eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Teilchen für $E < U_{\max}$ den Potentialwall durchdringt und daß es für $E > U_{\max}$ an dem Wall teilweise reflektiert wird. Zur Berechnung dieser Wahrscheinlichkeiten teilen wir den ganzen Bereich in die drei Teile I, II und III ein (s. Abb. 3). In den Bereichen I und III bewegt sich das Teilchen frei. Wir werden annehmen, daß das Teilchen mit einer bestimmten Energie und dem Impuls $p = \hbar k_0$ von links, von negativen x her, ankommt. Im Bereich I wird die Wellenfunktion durch die Überlagerung zweier Wellen gegeben:

$$\psi_{\text{I}} = A e^{ik_0 x} + B e^{-ik_0 x}. \tag{26.1}$$

A ist dabei die Amplitude der Wellenfunktion der „einfallenden" Teilchen, B die Amplitude der Wellenfunktion der „reflektierten" Teilchen. Im Bereich III haben wir nach unserer Voraussetzung nur auslaufende Teilchen

$$\psi_{\text{III}}(x) = C e^{ik_0 x}. \tag{26.2}$$

Wir definieren den *Reflexionskoeffizienten* R und den *Durchlaßkoeffizienten* D des Potentialwalls als das Verhältnis der Stromdichte der reflektierten bzw. der durchgelassenen Teilchen zur Stromdichte der einfallenden Teilchen. Mit der Definition der Stromdichte (s. § 15) finden wir in unserem Falle

$$R = \left|\frac{B}{A}\right|^2, \quad D = \left|\frac{C}{A}\right|^2. \tag{26.3}$$

Zur Berechnung dieser Größen muß man die Bewegung des Teilchens im Bereich II untersuchen.

Zunächst betrachten wir den Fall $E = \hbar^2 k^2/2\mu < U_{\max}$. In diesem Falle ist der Bereich II klassisch nicht erlaubt. Für ein stetiges Potential kann man die quasiklassische Funktion (24.10) als Wellenfunktion verwenden

$$\psi_{\text{II}} = \frac{1}{\sqrt{\varkappa(x)}} \left\{\alpha \exp\left(\int_0^x \varkappa(y)\, dy\right) + \beta \exp\left(-\int_0^x \varkappa(y)\, dy\right)\right\}.$$

ψ und $d\psi/dx$ müssen für $x = 0$ und $x = l$ stetig sein. Aus diesen Bedingungen erhalten wir vier Beziehungen zwischen den fünf Koeffizienten A, B, C, α und β. Mit diesen Beziehungen kann man α und β eliminieren und die Verhältnisse B/A und C/A bestimmen. Sind die Voraussetzungen für die quasiklassische Näherung erfüllt, dann ist $\varkappa(x)$ eine stetige Funktion von x. Bei der Berechnung der Ableitung $d\psi/dx$ braucht man daher die x-Abhängigkeit nur im Exponenten zu berücksichtigen. So erhalten wir für $x = 0$

$$\left.\begin{aligned} \sqrt{a}\,(A + B) &= \alpha + \beta, \\ ik_0(A - B) &= \sqrt{a}\,(\alpha - \beta) \end{aligned}\right\} \tag{26.4}$$

mit

$$a = \varkappa(0) = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu[U(0) - E]}\,.$$

Entsprechend haben wir noch zwei Beziehungen im Punkte $x = l$

$$\left.\begin{aligned} \alpha e^{\gamma} + \beta e^{-\gamma} &= C\sqrt{b}\, e^{ik_0 l}, \\ \sqrt{b}[\alpha e^{\gamma} - \beta e^{-\gamma}] &= ik_0 C e^{ik_0 l} \end{aligned}\right\} \tag{26.5}$$

mit

$$b = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu[U(l) - E]}, \quad \gamma = \frac{1}{\hbar}\int_0^l \sqrt{2\mu[U(x) - E]}\,dx. \tag{26.6}$$

Aus den Gleichungen (26.5) finden wir

$$\alpha = \frac{1}{2}\left(\sqrt{b} + \frac{ik_0}{\sqrt{b}}\right) C \exp(ik_0 l - \gamma),$$

$$\beta = \frac{1}{2}\left(\sqrt{b} - \frac{ik_0}{\sqrt{b}}\right) C \exp(ik_0 l + \gamma).$$

Die quasiklassische Näherung ist nur für genügend „breite“ Wälle brauchbar, für $\gamma = \varkappa l \gg 1$; daher ist $\alpha \ll \beta$. Bei der Berechnung von C/A aus (26.4) können wir demnach α vernachlässigen und bekommen

$$\frac{C}{A} = \frac{4\exp(-ik_0 l - \gamma)}{\left(\frac{1}{\sqrt{a}} - \frac{\sqrt{a}}{ik_0}\right)\left(\sqrt{b} - \frac{ik_0}{\sqrt{b}}\right)}\,.$$

Durch Einsetzen dieses Ausdrucks in (26.3) finden wir den Durchlaßkoeffizienten für den Potentialwall

$$D = \frac{16 e^{-2\gamma}}{\left(\frac{b}{a} + \frac{ab}{k_0^2} + \frac{k_0^2}{ab} + \frac{a}{b}\right)} \approx \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_0^l \sqrt{2\mu[U(x) - E]}\,dx\right\}. \tag{26.7}$$

Die Formel (26.7) ist unter der Voraussetzung hergeleitet worden, daß sich das Teilchen vor und hinter der Barriere frei bewegt und daß $U(x < 0) = U(x > l) = 0$ ist. Für $U(x < 0) = 0$ und $U(x > l) = U_l \neq 0$ ist

$$\psi_{III} = Ce^{ik_2 x}, \quad k_2 = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu(E - U_l)}, \quad k_0 = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu E}.$$

In diesem Falle werden die Formeln (26.3) abgeändert:

$$R = \left|\frac{B}{A}\right|^2, \quad D = \frac{k_2}{k_0}\left|\frac{C}{A}\right|^2.$$

Für genügend „breite" Barrieren ist ferner

$$\frac{C}{A} = \frac{4\exp(-\mathrm{i}k_2 l - \gamma)}{\left(\frac{1}{\sqrt{a}} - \frac{\sqrt{a}}{\mathrm{i}k_0}\right)\left(\sqrt{b} - \frac{\mathrm{i}k_2}{\sqrt{b}}\right)}.$$

Folglich haben wir

$$D = \frac{16\,k_2 \mathrm{e}^{-2\gamma}}{k_0\left(\frac{b}{a} + \frac{ab}{k_0^2} + \frac{k_2^2}{ab} + \frac{ak_2^2}{bk_0^2}\right)} \approx \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int\limits_0^l \sqrt{2\mu(U(x) - E)}\,\mathrm{d}x\right\}.$$

Der Näherungsausdruck (bis auf einen Faktor vor der Exponentialfunktion)

$$D \approx \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int\limits_{x_1}^{x_2} \sqrt{2\mu(U(x) - E)}\,\mathrm{d}x\right\} \tag{26.8}$$

für den Durchlaßkoeffizienten gilt auch für allgemeinere, genügend stetige (damit die quasiklassische Näherung verwendet werden kann) Potentialbarrieren. Die Punkte x_1 und x_2 werden dabei aus der Bedingung bestimmt, daß der klassische Impuls verschwindet oder aus

$$U(x_1) = U(x_2) = E.$$

Der Reflexionskoeffizient ergibt sich aus der Beziehung

$$1 = R + D, \tag{26.9}$$

die unmittelbar aus der Kontinuitätsgleichung für die Stromdichte folgt, die Stromdichte der einfallenden Teilchen muß gleich der Summe der Stromdichten der reflektierten und der durchgelassenen Teilchen sein.

Nach Formel (26.7) nimmt der Durchlaßkoeffizient eines Potentialwalls stark ab, wenn die Masse des Teilchens größer wird. Bei der Vergrößerung der Elektronenmasse bis zur Masse des Protons nimmt die Durchlässigkeit einer Barriere zum Beispiel $e^{\sqrt{1840}} \approx 10^{18}$mal ab.

Betrachten wir jetzt ein Teilchen mit einer Energie größer als die Energie der Potentialbarriere ($E > U_{\max}$). In diesem Falle ist der Bereich II klassisch erlaubt, und die quasiklassische Wellenfunktion ist nach (24.7a)

$$\psi_{\mathrm{II}} = \frac{\alpha}{\sqrt{k(x)}} \sin\left\{\int\limits_0^x k(y)\,\mathrm{d}y + \beta\right\}.$$

Wir setzen die Funktionen und ihre Ableitungen in den Punkten $x = 0$ und $x = l$ einander gleich und erhalten die vier Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \sqrt{a}(A + B) &= \alpha \sin\beta, \\ \mathrm{i}k_0(A - B) &= \alpha\sqrt{a}\cos\beta, \\ \alpha\sin(\varphi + \beta) &= C\sqrt{b}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_0 l}, \\ \sqrt{b}\,\alpha\cos(\varphi + \beta) &= \mathrm{i}k_0 C\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_0 l}, \end{aligned}\right\} \tag{26.10}$$

wobei jetzt $a = k(0)$, $b = k(l)$ und

$$\varphi = \frac{1}{\hbar} \int_0^l \sqrt{2\mu[E - U(x)]}\, \mathrm{d}x \tag{26.11}$$

sind.

Wir lösen das Gleichungssystem (26.10) und bekommen

$$\frac{B}{A} = \frac{\mathrm{i} k_0(b-a) + (k_0^2 - ab)\operatorname{tg}\varphi}{\mathrm{i} k_0(b+a) + (k_0^2 + ab)\operatorname{tg}\varphi}.$$

Der Reflexionskoeffizient einer Potentialbarriere wird demnach für $E > U_{\max}$ durch den Ausdruck

$$R = \left|\frac{B}{A}\right|^2 = \frac{k_0^2(b-a)^2 + (k_0^2 - ab)^2 \operatorname{tg}^2\varphi}{k_0^2(b+a)^2 + (k_0^2 + ab)^2 \operatorname{tg}^2\varphi} \tag{26.12}$$

gegeben. Hat das Potential in den Punkten 0 und l denselben Wert, dann ist

$$a = b = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu[E - U(0)]},$$

und der Reflexionskoeffizient (26.12) erhält die einfachere Gestalt

$$R = \frac{(k_0^2 - a^2)^2 \operatorname{tg}^2\varphi}{4k_0^2 a^2 + (k_0^2 + a^2)^2 \operatorname{tg}^2\varphi}. \tag{26.13}$$

Aus (26.13) und (26.11) folgt, daß die Potentialbarriere unter der Bedingung

$$\int_0^l \sqrt{2\mu[E - U(x)]}\, \mathrm{d}x = n\pi\hbar \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, \ldots$$

für ein Teilchen vollkommen durchlässig wird. Nach der Definition des Mittelwertes können wir

$$\int_0^l \sqrt{2\mu(E - U(x))}\, \mathrm{d}x = l\bar{p}$$

schreiben, wobei $\bar{p}$ der Mittelwert des Impulses des Teilchens im Bereich des Potentialwalls ist. Die Durchlässigkeit des Walls wird also aus der Bedingung $l\bar{p} = n\pi\hbar$ bestimmt. Setzen wir $\bar{p} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}$, so können wir dafür auch $l = n\frac{\lambda}{2}$ schreiben, d. h., die Länge der Barriere muß ein ganzzahliges Vielfaches von $\lambda/2$ sein.

Der Ausdruck (26.13) gibt auch den Reflexionskoeffizienten für ein Teilchen an einem Potentialtopf an, wenn man bei der Berechnung von φ in der Formel (26.11) beachtet, daß zu einem Potentialtopf (Anziehung) $U(x) < 0$ gehört.

Um die Anwendung der oben abgeleiteten Formeln zu illustrieren, wollen wir die Wahrscheinlichkeit für die Emission von Elektronen aus einem Metall in

einem starken äußeren Feld (kalte Elektronenemission) berechnen. Ist kein Feld vorhanden, wird die potentielle Energie eines Elektrons innerhalb und außerhalb des Metalls durch die Kurve $U(x)$ in Abb. 4*a* dargestellt. Im Metall hat das Elektron die Energie $E < U_0$, wenn U_0 die potentielle Energie des Elektrons außerhalb des Metalls ist.

Damit ein Elektron aus dem Metall herausfliegen kann, muß ihm die Energie $\varphi = U_0 - E$ (etwa 5—10 eV) erteilt werden; diese Energie wird als Austrittarbeit bezeichnet.

An das Metall werde jetzt ein äußeres Feld mit der Feldstärke E_x angelegt. Nun muß man zur potentiellen Energie $U(x)$ außerhalb des Metalls noch die potentielle Energie des Elektrons im äußeren Feld addieren $(-eE_x x)$. Dabei ergibt sich die Potentialkurve in Abb. 4*b*.

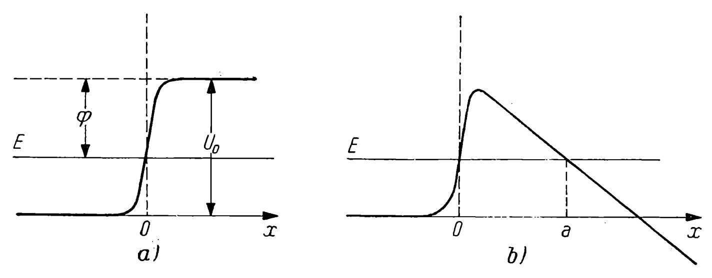


Abb. 4. Potentielle Energie eines Elektrons an der Grenzfläche Metall—Vakuum: *a)* ohne äußeres Feld, *b)* in einem äußeren homogenen elektrischen Feld. E ist die Energie des Elektrons, φ die Austrittsarbeit, U_0 die Höhe des Potentialwalls

Wird an das Metall ein Feld angelegt, so kann das Elektron aus dem Metall heraus ins Vakuum gelangen, indem es die Potentialbarriere durchdringt. Der Bereich, in dem sich das Potential an der Metalloberfläche stark ändert, ist von der Größenordnung der Atomabmessungen, d. h. bedeutend kleiner als der Abstand a, in dem $U(x) = E$ ist. Um die Rechnungen zu vereinfachen, kann man daher die Potentialkurve im Abschnitt $0a$ durch eine Gerade ersetzen, d. h., man kann

$$U(x) - E = \varphi - eE_x x$$

setzen. Diesen Ausdruck verwenden wir in (26.7) und erhalten für den Durchlaßkoeffizienten der Potentialbarriere an der Metalloberfläche

$$D \approx \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_0^a \sqrt{2\mu(\varphi - eE_x x)}\,\mathrm{d}x\right\} = \exp\left\{-\frac{4}{3}\,\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar e E_x}\,\varphi^{3/2}\right\}.$$

IV. ELEMENTARE DARSTELLUNGSTHEORIE

§ 27. Verschiedene Darstellungen des Zustandsvektors

In §§ 2 und 3 haben wir zur Darstellung eines Zustandes die Wellenfunktion $\psi_a(\xi, t)$ verwendet, die zu einem gegebenen Zeitpunkt t eine Funktion aller Koordinaten ξ ist. Der Index a an der Wellenfunktion gibt den Satz der physikalischen Größen oder der entsprechenden Quantenzahlen an, die den Zustand bestimmen. In diesem Zusammenhang bezeichnet man den Index a gewöhnlich als *Zustandsindex*.

Die Beschreibung eines Zustands durch eine Ortsfunktion (Wellenfunktion) wird als *Ortsdarstellung* bezeichnet. Das Betragsquadrat der normierten Wellenfunktion gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte an, in dem gegebenen Zustand bestimmte Werte der Koordinaten ξ zu beobachten. Der Buchstabe ξ, der die Gesamtheit aller Veränderlichen bedeutet, von denen die Wellenfunktion abhängt, heißt *Index der Darstellung*.

In den ersten drei Paragraphen dieses Kapitels werden wir Zustände in einem bestimmten Zeitpunkt untersuchen, daher werden wir die Zeit nicht explizit angeben. Neben der schon benutzten Bezeichnung der Wellenfunktion $\psi_a(\xi)$ in der Ortsdarstellung werden wir noch die von Dirac eingeführte Bezeichnung mit den *Klammern* $\langle\xi|a\rangle$ verwenden, d. h., wir setzen

$$\psi_a(\xi) \equiv \langle\xi|a\rangle. \tag{27.1}$$

Wir werden im folgenden die Vorzüge dieser Bezeichnungen kennenlernen.

Nach Dirac [7] wird der Zustand a eines quantenmechanischen Systems durch den *Zustandsvektor „ket"* $|a\rangle$ oder durch den *Zustandsvektor „bra"* $\langle a|$ beschrieben. Zwischen dem Zustandsvektor „bra" und dem Vektor „ket" für ein und denselben Zustand besteht die einfache Beziehung

$$\langle a| = |a\rangle^\dagger.$$

Hermitesche Operatoren $\boldsymbol{F} = \boldsymbol{F}^\dagger$ wirken auf ket-Vektoren von links und auf bra-Vektoren von rechts und überführen sie in andere Zustandsvektoren „ket" bzw. „bra". Für

$$|b\rangle = \boldsymbol{F}|a\rangle$$

haben wir zum Beispiel

$$\langle b| = (\boldsymbol{F}|a\rangle)^\dagger = \langle a|\boldsymbol{F}^\dagger = \langle a|\boldsymbol{F}.$$

Die Bezeichnungen „bra" und „ket" entspringen den beiden Teilen des englischen Wortes bracket = Klammer, weil die Klammer $\langle b|\boldsymbol{F}|a\rangle$ die Matrixelemente des Operators zwischen den Zustandsvektoren $|a\rangle$ und $\langle b|$ bedeutet. Das Skalar-

produkt dieser beiden Zustandsvektoren wird durch die Klammer $\langle b|a\rangle$ bezeichnet; dabei ist $\langle b|a\rangle = \langle a|b\rangle^\dagger$. Auf 1 normierte Zustandsvektoren erfüllen die Bedingung $\langle a|a\rangle = 1$.

Die Ortsdarstellung des Zustandsvektors $|a\rangle$ wird durch die Wellenfunktion (27.1) gegeben, die von den Koordinaten ξ abhängt. Nach der Definition des Skalarproduktes $\langle b|a\rangle$ kann man die Wellenfunktion der Ortsdarstellung (27.1) als Skalarprodukt des Zustandsvektors $|a\rangle$ und der Zustandsvektoren $|\xi\rangle$ für alle möglichen Werte der Koordinaten ξ auffassen, die als Zustandsindizes angesehen werden. Mit anderen Worten: Die Gesamtheit der Werte von $\langle\xi|\, a\rangle$ ist die Gesamtheit der Projektionen der Zustandsvektoren auf das vollständige System der „bra"-Vektoren $\langle\xi|$.

Die Ortsdarstellung (27.1) des Zustandsvektors ist nicht die einzig mögliche. Bekanntlich kann man im gewöhnlichen dreidimensionalen Raum einen beliebigen dreidimensionalen Vektor durch seine Komponenten in bezug auf ein willkürlich gewähltes Basissystem aus drei orthogonalen Einheitsvektoren $\mathfrak{e}_1$, $\mathfrak{e}_2$, $\mathfrak{e}_3$ festlegen. Genauso kann ein Zustandsvektor im Hilbert-Raum durch „seine Komponenten (Koordinaten)" angegeben werden. Als Basisvektoren dienen im Hilbert-Raum vollständige Systeme orthonormierter Funktionen. Wir wissen bereits (s. §§ 9 und 10), daß die Gesamtheit der Eigenfunktionen eines beliebigen hermiteschen Operators der Quantenmechanik ein vollständiges orthonormiertes Funktionensystem bilden; man kann deshalb jede beliebige solche Gesamtheit von Funktionen als Basissystem verwenden.

Die Gesamtheit der Entwicklungskoeffizienten in der Entwicklung der Zustandsvektoren $\psi_a \equiv |a\rangle$ nach den Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{F}$ bezeichnet man als die Wellenfunktion des Zustandes „a" in der F-Darstellung. Man kann also einen Zustandsvektor in der Energiedarstellung (E-Darstellung), der Impulsdarstellung (p-Darstellung) usw. angeben.

Wir wollen das Obige an Beispielen erläutern. Der Einfachheit halber behandeln wir den Zustand *eines* Teilchens. Zur Beschreibung des Zustandes wählen wir zwei Basissysteme: *1.* die Eigenfunktionen eines Operators mit einem diskreten Eigenwertspektrum und *2.* die Eigenfunktionen eines Operators mit einem kontinuierlichen Eigenwertspektrum. Die erhaltenen Ergebnisse kann man leicht für Operatoren verallgemeinern, die sowohl ein diskretes als auch ein kontinuierliches Eigenwertspektrum haben.

a) Energiedarstellung (E-Darstellung). Zur Darstellung des Zustandsvektors $|a\rangle$ wählen wir als Basisfunktionen die Eigenfunktionen eines Hamilton-Operators mit einem diskreten Eigenwertspektrum. In der Ortsdarstellung bezeichnen wir diese Funktionen mit

$$\varphi_{E_n}(\xi) \equiv \langle\xi|E_n\rangle. \tag{27.2}$$

Für die konjugiert komplexen Funktionen verwenden wir die Bezeichnungen

$$\varphi^*_{E_n}(\xi) \equiv \langle E_n|\xi\rangle. \tag{27.3}$$

Es ist also

$$\langle E_n|\xi\rangle = \langle\xi|E_n\rangle^\dagger. \tag{27.4}$$

Die Orthonormiertheit der Eigenfunktionen (27.2) kann man in der Form

$$\int d\xi\, \varphi^*_{E_m}(\xi)\varphi_{E_n}(\xi) = \delta_{E_m E_n} \tag{27.5}$$

ausdrücken oder mit der Diracschen Bezeichnung:

$$\int d\xi \, \langle E_m|\xi\rangle \, \langle\xi|E_n\rangle \equiv \langle E_m|E_n\rangle = \delta_{E_m, E_n}. \tag{27.5a}$$

Wir wollen jetzt von der Ortsdarstellung $\psi_a(\xi) = \langle\xi|a\rangle$ zur Energiedarstellung des Zustandsvektors $\psi_a \equiv |a\rangle$ übergehen. Dazu entwickeln wir die Funktionen der Ortsdarstellung nach den Basisfunktionen (27.2) und erhalten in den beiden Schreibweisen

$$\psi_a(\xi) = \sum_{E_n} \varphi_{E_n}(\xi) \, \psi_a(E_n), \tag{27.6}$$

$$\langle\xi|a\rangle = \sum_{E_n} \langle\xi|E_n\rangle \, \langle E_n|a\rangle. \tag{27.6a}$$

Die Gesamtheit der Entwicklungskoeffizienten $\psi_a(E_n) \equiv \langle E_n|a\rangle$ ist die Wellenfunktion für den Zustand a in der Energiedarstellung.

Die unabhängige Veränderliche der Wellenfunktion in der Energiedarstellung ist die Energie des Systems, die einen diskreten Satz von Werten annimmt. Das Betragsquadrat der Wellenfunktion in der Energiedarstellung gibt die Wahrscheinlichkeit an, für das System die betreffende Energie zu finden, d. h.

$$W(E_n) = |\psi_a(E_n)|^2 \equiv |\langle E_n|a\rangle|^2.$$

Waren die Funktionen in der Ortsdarstellung normiert, so sind auch die Funktionen in der neuen Darstellung normiert. Davon kann man sich leicht überzeugen, indem man die Ausdrücke

$$\langle a|\xi\rangle = \sum_n \langle a|E_n\rangle \, \langle E_n|\xi\rangle \quad \text{und} \quad \langle\xi|a\rangle = \sum_n \langle\xi|E_n\rangle \, \langle E_n|a\rangle$$

in die Normierungsbedingung für die Funktionen in der Ortsdarstellung (ξ-Darstellung)

$$\int d\xi \, \langle a|\xi\rangle \, \langle\xi|a\rangle = 1$$

einsetzt. Unter Beachtung von (27.5a) finden wir dann

$$\sum_n \langle a|E_n\rangle \, \langle E_n|a\rangle \equiv \sum_n |\psi_a(E_n)|^2 = 1.$$

Das ist aber die Normierungsvorschrift für die Wellenfunktionen in der Energiedarstellung.

Da die Basisfunktionen (27.2) orthonormiert sind (27.5a), kann man aus (27.6) auch die inverse Transformation

$$\psi_a(E_n) = \int d\xi \, \varphi^*_{E_n}(\xi) \, \psi_a(\xi) \tag{27.7}$$

oder

$$\langle E_n|a\rangle = \int d\xi \, \langle E_n|\xi\rangle \, \langle\xi|a\rangle \tag{27.7a}$$

erhalten.

Aus (27.7a) folgt, daß die Funktionen der Ortsdarstellung $\langle\xi|a\rangle$ mit Hilfe der Funktionen $\langle E_n|\xi\rangle = \langle\xi|E_n\rangle^\dagger$ in die Funktionen $\langle E_n|a\rangle$ der Energiedarstellung transformiert werden. Die Transformation (27.6a) überführt die Funktionen der E-Darstellung in die Funktionen der ξ-Darstellung. Diese Transformation wird durch die Funktionen $\langle\xi|E_n\rangle$ realisiert, die die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators in der Ortsdarstellung sind.

b) Impulsdarstellung. In der Impulsdarstellung (p-Darstellung) sind die Basisfunktionen die Eigenfunktionen des Impulsoperators

$$\varphi_p(\xi) \equiv \langle\xi|p\rangle. \tag{27.8}$$

Sie sind orthonormiert:

$$\int \mathrm{d}\xi \, \varphi_{p'}^*(\xi)\, \varphi_p(\xi) = \delta(p' - p)$$

oder

$$\int \mathrm{d}\xi \, \langle p'|\xi\rangle \, \langle\xi|p\rangle = \langle p'|p\rangle \equiv \delta(p' - p). \tag{27.9}$$

Wir entwickeln die Funktion $\psi_a(\xi)$ für den Zustand a nach dem vollständigen Funktionensystem (27.8) und finden

$$\psi_a(\xi) = \int \mathrm{d}p \, \varphi_p(\xi)\, \psi_a(p)$$

oder

$$\langle\xi|a\rangle = \int \mathrm{d}p \, \langle\xi|p\rangle \, \langle p|a\rangle. \tag{27.10}$$

Die Funktionen $\psi_a(p) \equiv \langle p|a\rangle$ bestimmen den Zustandsvektor $|a\rangle$ in der Impulsdarstellung. Das Betragsquadrat dieser Funktionen ist die Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum

$$\varrho(p) = \frac{\mathrm{d}W(p)}{\mathrm{d}p} = |\langle p|a\rangle|^2 \equiv |\psi_a(p)|^2. \tag{27.11}$$

Die zu (27.10) inverse Transformation ist

$$\langle p|a\rangle = \int \mathrm{d}\xi \, \langle p|\xi\rangle \, \langle\xi|a\rangle.$$

Der Zustandsvektor $|a\rangle$ eines Systems kann also durch mehrere Wellenfunktionen dargestellt werden, die von verschiedenen Veränderlichen abhängen; das kann man im folgenden Schema zusammenstellen:

$$|a\rangle \rightarrow \begin{cases} \langle\xi|a\rangle, & \xi\text{-Darstellung;} \\ \langle E_n|a\rangle, & E\text{-Darstellung;} \\ \langle p|a\rangle, & p\text{-Darstellung;} \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

Im allgemeinen erfolgt der Übergang von der Wellenfunktion $\langle m|a\rangle$ in der m-Darstellung zu irgendeiner anderen Darstellung, zum Beispiel zur q-Darstellung, nach der Beziehung

$$\langle q|a\rangle = \sum_m \langle q|m\rangle \, \langle m|a\rangle. \tag{27.12}$$

Die Transformationsfunktionen $\langle q|m\rangle$ sind dabei die Eigenfunktionen des Operators für die Größe m in der q-Darstellung. Die zu (27.12) inverse Transformation hat die Gestalt

$$\langle m|a\rangle = \sum_q \langle m|q\rangle \, \langle q|a\rangle, \tag{27.13}$$

wobei die Transformationsfunktionen $\langle m|q\rangle = \langle q|m\rangle^\dagger$ die Eigenfunktionen des Operators für die physikalische Größe q in der m-Darstellung sind. Durchlaufen die Veränderlichen m in (27.12) oder q in (27.13) eine stetige Folge von Werten, so ist die Summe durch ein Integral über alle Werte dieser Veränderlichen zu ersetzen.

Die Formeln (27.12) und (27.13) zeigen, wie bequem die Diracsche Schreibweise für die Zustandsvektoren bei der Untersuchung des Überganges von einer Darstellung zu einer anderen ist.

Man kann tatsächlich die Formeln (27.12) und andere formal aufschreiben, wenn man beachtet, daß auf Grund der Vollständigkeit der Eigenfunktionen der Operatoren (§§ 9, 10) die Beziehungen

$$\sum_m |a_m|^2 \equiv \sum_m |m\rangle\,\langle m| = 1 \quad \text{oder} \quad \int \mathrm{d}p |a_p|^2 \equiv \int \mathrm{d}p |p\rangle\,\langle p| = 1 \tag{27.14}$$

usw. gelten. Es ist also zum Beispiel

$$\langle q|a\rangle = \int \mathrm{d}p\ \langle q|p\rangle\,\langle p|a\rangle .$$

Man kann diesen Prozeß fortsetzen, zum Beispiel

$$\langle q|a\rangle = \int \mathrm{d}p\ \langle q|p\rangle\,\langle p|a\rangle = \int \mathrm{d}p\,\mathrm{d}\xi\ \langle q|p\rangle\,\langle p|\xi\rangle\,\langle \xi|a\rangle .$$

Sehen wir uns die Gestalt einiger Funktionen für die Transformation von einer Darstellung in eine andere explizit an.

1. Die explizite Gestalt der nach (27.9) normierten Eigenfunktionen des Impulses (27.8) in der Ortsdarstellung ist (s. § 10)

$$\langle \mathfrak{r}|\mathfrak{p}\rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp\left(\mathrm{i}\,\frac{\mathfrak{p}\mathfrak{r}}{\hbar}\right).$$

Diese Funktion transformiert die Impulsdarstellung in die Ortsdarstellung. Die Funktion für die inverse Transformation

$$\langle \mathfrak{p}|\mathfrak{r}\rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp\left(-\frac{\mathrm{i}\,\mathfrak{p}\mathfrak{r}}{\hbar}\right)$$

ist die Eigenfunktion des Ortes in der Impulsdarstellung. Sie ist das konjugiert Komplexe zur Funktion für die direkte Transformation.

2. Die Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators kann man in der Ortsdarstellung in der Form

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) \equiv \langle \theta, \varphi | lm\rangle \equiv \left\langle \frac{\mathfrak{r}}{r} \middle| lm \right\rangle \tag{27.15}$$

schreiben; die Winkel θ und φ geben die Richtung des Einheitsvektors zu dem betreffenden Raumpunkt hin an. Die Funktionen (27.15) sind nach der Vorschrift

$$\int Y_{lm}^*(\theta, \varphi)\, Y_{l'm'}(\theta\varphi)\,\mathrm{d}\Omega = \int \mathrm{d}\Omega\ \langle lm|\theta\varphi\rangle\,\langle\theta\varphi|l'm'\rangle = \delta_{ll'}\,\delta_{mm'} \tag{27.16}$$

normiert. Sie realisieren die Transformation von der Drehimpulsdarstellung zur Ortsdarstellung; die Funktion $\langle lm|\theta\varphi\rangle$ bewirkt den inversen Übergang von der Ortsdarstellung zur Drehimpulsdarstellung. Mit Hilfe des Einheitsvektors $\mathfrak{n} = \mathfrak{r}/r$, dessen Richtung durch die Winkel θ und φ gegeben wird, hat man

$$\langle lm|\mathfrak{n}\rangle \equiv \langle lm|\theta\varphi\rangle .$$

Diese Funktionen sind folgendermaßen normiert:

$$\sum_{l,m} \langle \mathfrak{n}|lm\rangle\,\langle lm|\mathfrak{n}'\rangle = \langle \mathfrak{n}|n'\rangle = \delta(\mathfrak{n} - \mathfrak{n}') .$$

Die Winkel Θ und Φ sollen die Richtung des Impulsvektors festlegen. Die Funktionen

$$Y_{lm}(\Theta, \Phi) \equiv Y_{lm}\left(\frac{\mathfrak{p}}{p}\right) \equiv \left\langle \frac{\mathfrak{p}}{p} \middle| lm \right\rangle$$

sind dann die Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators in der Impulsdarstellung.

Wie schon früher bemerkt worden ist, sind die Zustandsvektoren nur bis auf einen Phasenfaktor $e^{i\alpha}$ vom Betrag 1 bestimmt. Man wählt diesen Faktor so, daß die Beschreibung möglichst einfach wird. Bei einigen Anwendungen verwendet man zum Beispiel zweckmäßiger die Funktionen $\psi_{lm} = i^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$ statt der Funktionen (27.15).

§ 28. Verschiedene Darstellungen der Operatoren

In der Ortsdarstellung sind die Operatoren Funktionen der Koordinaten und der Ableitungen nach den Koordinaten. Wendet man diese Operatoren auf Funktionen in der Ortsdarstellung an, so ergeben sich andere Funktionen derselben Darstellung. Zum Beispiel wird die Anwendung des Operators $\boldsymbol{F}$ auf die Funktion $\psi_a(\xi)$ durch die Gleichung

$$\psi_b(\xi) = \boldsymbol{F}\,\psi_a(\xi)$$

definiert oder mit Diracschen Bezeichnungen

$$\langle\xi|b\rangle = \boldsymbol{F}\langle\xi|a\rangle. \tag{28.1}$$

Geht man von der Ortsdarstellung zu einer anderen Darstellung des Zustandsvektors über, so muß man auch die Operatoren transformieren. Wir wollen die Gestalt des Operators $\boldsymbol{F}$ in der Energiedarstellung bestimmen. Dazu transformieren wir die Funktionen der Ortsdarstellung

$$\langle\xi|a\rangle = \sum_n \langle\xi|E_n\rangle\,\langle E_n|a\rangle,$$

$$\langle\xi|b\rangle = \sum_n \langle\xi|E_n\rangle\,\langle E_n|b\rangle.$$

Die erhaltenen Ausdrücke setzen wir in (28.1) ein. Dann multiplizieren wir diese Gleichung von links mit $\langle E_m|\xi\rangle$ und integrieren über ξ. Unter Benutzung der Orthogonalitätseigenschaften

$$\int d\xi\,\langle E_m|\xi\rangle\,\langle\xi|E_n\rangle = \delta_{mn}$$

finden wir

$$\langle E_m|b\rangle = \sum_n \langle E_m|\boldsymbol{F}|E_n\rangle\,\langle E_n|a\rangle \tag{28.2}$$

mit

$$\langle E_m|\boldsymbol{F}|E_n\rangle \equiv \int d\xi\,\langle E_m|\xi\rangle\boldsymbol{F}\langle\xi|E_n\rangle \equiv \int d\xi\,\psi^*_{E_m}(\xi)\boldsymbol{F}\psi_{E_n}(\xi) \equiv F_{mn}. \tag{28.3}$$

Kennen wir alle Größen (28.3), dann können wir nach der Formel (28.2) vom Zustandsvektor $|a\rangle$, der in der Energiedarstellung durch die Funktion $\langle E_n|a\rangle$ gegeben wird, zum Zustandsvektor $|b\rangle$ übergehen, der in der Energiedarstellung durch die Funktion $\langle E_m|b\rangle$ gegeben wird. Man muß daher die Gesamtheit aller Größen (28.3) als den Operator $\boldsymbol{F}$ in der Energiedarstellung ansehen.

Die Gesamtheit aller Zahlen F_{mn}, die im allgemeinen Fall komplex sind, bildet die Matrix (F_{mn}). Die Größen $F_{mn} \equiv \langle E_m|\boldsymbol{F}|E_n\rangle$ selbst heißen die *Matrixelemente* des Operators $\boldsymbol{F}$ in der Energiedarstellung.

Sind die Energieniveaus E_n nicht entartet, dann ist die Matrix (F_{mn}) ein quadratisches Schema mit unendlich vielen Zeilen und Spalten. Die Zeilen werden durch den Index m numeriert, die Spalten durch den zweiten Index n. Im Falle einer Entartung charakterisiert jeder Index m und n mehrere Quantenzahlen (die manchmal explizit angegeben werden), die zur Festlegung des Zustands notwendig sind. Die Matrix

$$(F_{mn}) \equiv (\langle a'b'c' \ldots |\boldsymbol{F}|abc \ldots\rangle)$$

wird daher eine mehrdimensionale Matrix. Die wichtigsten Eigenschaften von Matrizen findet man in Anhang C.

Aus der Definition eines selbstadjungierten (hermiteschen) Operators (7.4) folgt: Selbstadjungierte Operatoren werden in der Energiedarstellung (und in jeder anderen diskreten Darstellung) durch hermitesche Matrizen wiedergegeben, so daß die folgende Gleichung gilt:

$$F_{mn} = F^*_{nm}.$$

Stellen wir die Gesamtheit der Größen $\langle E_n|a\rangle$ für den Zustandsvektor $|a\rangle$ in der E-Darstellung als Matrix mit einer Spalte dar:

$$(\langle E_n|a\rangle) = \begin{pmatrix} \langle E_1|a\rangle \\ \langle E_2|a\rangle \\ \langle E_3|a\rangle \\ \ldots\ldots \\ \ldots\ldots \end{pmatrix},$$

so können wir (28.2) als Produkt von Matrizen auffassen.

Nehmen wir den Hamilton-Operator $\boldsymbol{H}$ als Operator $\boldsymbol{F}$. Dieser Operator wird in der Energiedarstellung durch eine Diagonalmatrix

$$\langle E_m|\boldsymbol{H}|E_n\rangle = E_n\,\delta_{mn}$$

gegeben. Das folgt unmittelbar aus (28.3), wenn man berücksichtigt, daß die Funktionen $\langle\xi|E_n\rangle$ Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}$ sind, d. h. $\boldsymbol{H}\langle\xi|E_n\rangle = E_n\,\langle\xi|E_n\rangle$.

Jetzt wollen wir die Gestalt des Operators $\boldsymbol{F}$ in der p-Darstellung bestimmen. Dazu entwickeln wir die Funktionen der Ortsdarstellung in (28.1) nach den Eigenfunktionen des Impulsoperators in der Ortsdarstellung

$$\langle\xi|a\rangle = \int \mathrm{d}p\, \langle\xi|p\rangle\, \langle p|a\rangle,$$
$$\langle\xi|b\rangle = \int \mathrm{d}p\, \langle\xi|p\rangle\, \langle p|b\rangle.$$

Diese Werte setzen wir in (28.1) ein. Danach multiplizieren wir mit $\langle p'|\xi\rangle$ und integrieren über ξ. Unter Beachtung der Orthogonalitätsrelation

$$\int \mathrm{d}\xi\, \langle p'|\xi\rangle\, \langle\xi|p\rangle = \delta(p'-p) \tag{28.4}$$

erhalten wir die Beziehung

$$\langle p'|b\rangle = \int \mathrm{d}p\, \langle p'|\boldsymbol{F}|p\rangle\, \langle p|a\rangle \tag{28.5}$$

mit

$$\langle p'|\boldsymbol{F}|p\rangle = \int d\xi \, \langle p'|\xi\rangle \, \boldsymbol{F} \langle \xi|p\rangle . \tag{28.6}$$

Die Gesamtheit der Größen (28.6), die von den beiden Indizes p und p' abhängen, kann man als die Matrixelemente des Operators $\boldsymbol{F}$ bezeichnen, die mit Hilfe der Transformationsfunktionen $\langle \xi|p\rangle$ gebildet werden.

Die Gesamtheit aller Matrixelemente (28.6) ist der Operator der physikalischen Größe F in der Impulsdarstellung. Die Gleichung (28.5) ist die Regel, wie der Operator (28.6) gegebene Funktionen der Impulsdarstellung in andere Funktionen der Impulsdarstellung überführt.

Die Indizes p' und p ändern sich in (28.6) stetig. Trotzdem ist es aus formalen Gründen bequem, die Gesamtheit der Matrixelemente (28.6) als Matrix vom Rang unendlich anzusehen; die Zahl der Zeilen und Spalten dieser Matrix ist nicht abzählbar. Bei einer solchen Deutung kann man die rechte Seite der Gleichung (28.5) als Matrizenprodukt ansehen. Die Indizes dieser Matrizen ändern sich stetig, deshalb muß die Summe durch ein Integral ersetzt werden.

Um das Obige klarer zu machen, berechnen wir Orts- und Impulsoperator in der Impulsdarstellung. Der Einfachheit wegen behandeln wir eine eindimensionale Bewegung längs der x-Achse. In der Ortsdarstellung ist der Impulsoperator $\mathfrak{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$. In der Impulsdarstellung wird der Operator (28.6) durch eine kontinuierliche Matrix mit den Elementen

$$\langle p'|\mathfrak{p}|p\rangle = \int dx \, \langle p'|x\rangle \boldsymbol{p} \, \langle x|p\rangle \tag{28.7}$$

dargestellt. Die Funktionen $\langle x|p\rangle$ sind die Impulseigenfunktionen, d. h. $\boldsymbol{p} \, \langle x|p\rangle = p \, \langle x|p\rangle$. Auf Grund dessen und auf Grund der Orthogonalitätseigenschaft (28.4) bringen wir (28.7) in die Gestalt

$$\langle p'|\boldsymbol{p}|p\rangle = p \, \delta(p' - p) . \tag{28.7a}$$

Der Impulsoperator ist also in der Impulsdarstellung eine kontinuierliche Diagonalmatrix.

Durch Einsetzen von (28.7a) in (28.5) bekommen wir

$$\langle p|b\rangle = p \, \langle p|a\rangle . \tag{28.8}$$

Nach (28.8) bedeutet also die Anwendung des Impulsoperators auf eine Funktion in der Impulsdarstellung die Multiplikation dieser Funktion mit dem Wert des Impulses. Dieses Ergebnis kann leicht auf den dreidimensionalen Fall verallgemeinert werden — man braucht nur p durch die vektorielle Größe zu ersetzen.

Als nächstes wollen wir die Gestalt des Ortsoperators in der Impulsdarstellung bestimmen. Auf Grund des allgemeinen Ausdrucks (28.6) haben wir

$$\langle p'|\boldsymbol{x}|p\rangle = \int dx \, \langle p'|x\rangle \, \boldsymbol{x} \, \langle x|p\rangle . \tag{28.9}$$

An Hand der expliziten Gestalt der Eigenfunktionen des Impulsoperators

$$\langle x|p\rangle = (2\pi\hbar)^{-1/2} \exp\left(i p \frac{x}{\hbar}\right)$$

kann man sich leicht überzeugen, daß diese Funktionen mit x multipliziert werden, wenn man auf sie die Operation

$$\boldsymbol{x}\langle x|p\rangle = -\,\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial p}\langle x|p\rangle$$

anwendet. Daher wird aus dem Matrixelement (28.9)

$$\langle p'|\boldsymbol{x}|p\rangle = -\,\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial p}\int \mathrm{d}x\,\langle p'|x\rangle\,\langle x|p\rangle = -\,\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial p}\,\delta(p'-p). \tag{28.9a}$$

Die unendliche kontinuierliche Matrix, die in der Impulsdarstellung dem Ortsoperator entspricht, hat also die Matrixelemente (28.9a). Wir setzen (28.9a) in (28.5) ein und finden durch partielle Integration

$$\langle p'|b\rangle = -\,\mathrm{i}\hbar\int \mathrm{d}p\,\langle p|a\rangle\frac{\partial}{\partial p}\,\delta(p'-p) = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial p'}\langle p'|a\rangle.$$

Demnach entspricht der Koordinate x in der Impulsdarstellung der Differentialoperator

$$\boldsymbol{x} = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial p}. \tag{28.10}$$

Die explizite Gestalt der Operatoren hängt also von der Art der Darstellung ab. In § 30 wird gezeigt werden, daß sich die Vertauschungsrelationen der Operatoren beim Übergang von einer Darstellung zu einer anderen nicht ändern. Mit Hilfe der obigen Ergebnisse kann man sich speziell davon überzeugen, daß die Vertauschungsrelation

$$[\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}_x] = \mathrm{i}\hbar$$

sowohl in der Orts- als auch in der Impulsdarstellung erfüllt ist.

Im allgemeinen wird aus der Hermitezitätsbedingung für Operatoren in der Matrixschreibweise die Gleichung

$$\langle a'|\boldsymbol{F}|a\rangle = \langle a|\boldsymbol{F}|a'\rangle^* \equiv \langle a'|\boldsymbol{F}|a\rangle^\dagger, \tag{28.11}$$

die besagt, daß die entsprechende Matrix hermitesch ist. Aus (28.11) folgt, daß die Diagonalelemente für die Operatoren der Quantenmechanik reelle Zahlen sind, wenn diese durch Matrizen dargestellt werden.

Wie wir oben gezeigt haben, können Orts- und Impulsoperator in der Impulsdarstellung entweder durch kontinuierliche Matrizen oder durch Funktionen der Impulse und der Ableitungen nach den Impulsen dargestellt werden. Für den dreidimensionalen Fall sind

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{\mathfrak{p}} &= \mathfrak{p} \quad\text{oder}\quad \langle \mathfrak{p}'|\boldsymbol{\mathfrak{p}}|\mathfrak{p}\rangle = \mathfrak{p}\,\delta(\mathfrak{p}'-\mathfrak{p}),\\ \boldsymbol{\mathfrak{r}} &= \mathrm{i}\hbar\nabla_{\mathfrak{p}} \quad\text{oder}\quad \langle \mathfrak{p}'|\boldsymbol{\mathfrak{r}}|\mathfrak{p}\rangle = -\,\mathrm{i}\hbar\nabla_{\mathfrak{p}}\,\delta(\mathfrak{p}'-\mathfrak{p}). \end{aligned}\right\} \tag{28.12}$$

Der Index $\mathfrak{p}$ am Operator $\nabla_{\mathfrak{p}}$ gibt an, daß die Ableitungen nach den Komponenten des Impulses zu bilden sind, d. h. $\boldsymbol{x} = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial p_x}$, $\boldsymbol{y} = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial p_y}$ usw. Mittels (28.12) kann man in der p-Darstellung leicht die explizite Gestalt der Operatoren

zu physikalischen Größen aufschreiben, die in der klassischen Physik Funktionen der Koordinaten und der Impulse sind.

Zum Beispiel sieht der Hamilton-Operator, der in der Ortsdarstellung die Gestalt

$$\boldsymbol{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(\mathfrak{r})$$

hat, in der Impulsdarstellung folgendermaßen aus:

$$\boldsymbol{H} = \frac{\mathfrak{p}^2}{2\mu} + V(\mathrm{i}\hbar\nabla_{\mathfrak{p}}), \tag{28.13}$$

oder in Matrixschreibweise

$$\langle\mathfrak{p}'|\boldsymbol{H}|\mathfrak{p}\rangle = \frac{\mathfrak{p}^2}{2\mu}\,\delta(\mathfrak{p}'-\mathfrak{p}) + V(-\mathrm{i}\hbar\nabla_{\mathfrak{p}})\,\delta(\mathfrak{p}'-\mathfrak{p}).$$

Schließlich wollen wir die Operatoren in der Ortsdarstellung in Matrixschreibweise angeben. Der Ortsoperator wird zu einer kontinuierlichen Diagonalmatrix:

$$\langle\mathfrak{r}'|\mathfrak{r}|\mathfrak{r}\rangle = \mathfrak{r}\,\delta(\mathfrak{r}'-\mathfrak{r}).$$

Der Impulsoperator wird durch die Matrix

$$\langle\mathfrak{r}'|\boldsymbol{\mathfrak{p}}|\mathfrak{r}\rangle = \mathrm{i}\hbar\nabla_{\mathfrak{r}}\,\delta(\mathfrak{r}'-\mathfrak{r})$$

dargestellt.

Bei praktischer Anwendung verwendet man meistens die Ortsdarstellung. Das liegt daran, daß die Wechselwirkungsenergie als Funktion der Koordinaten der Teilchen angegeben wird und in der Ortsdarstellung mit dem entsprechenden Operator übereinstimmt. Die kinetische Energie ist eine einfache Funktion des Impulses. Der zugehörige Operator sieht daher in der Ortsdarstellung ebenfalls einfach aus. Bei der Untersuchung von Systemen aus schwach wechselwirkenden Teilchen benutzt man häufig die Impulsdarstellung. Bei Näherungslösungen quantenmechanischer Probleme (s. Kapitel VII) arbeitet man oft in der Energiedarstellung.

Als Beispiel für die Verwendung der Impulsdarstellung lösen wir die in § 25 eingeführte eindimensionale Schrödinger-Gleichung (25.5)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} - F(x-x_1)\right]\psi(x-x_1) = 0. \tag{28.14}$$

Nach (27.10) haben wir bis auf einen Faktor $(2\pi\hbar)^{-1/2}$

$$\psi(x-x_1) = \int_{-\infty}^{\infty}\varphi(p)\,e^{\mathrm{i}\frac{p}{\hbar}(x-x_1)}\,\mathrm{d}p, \tag{28.15}$$

wobei $\varphi(p)$ die Wellenfunktion des Teilchens in der Impulsdarstellung ist.

Gemäß (28.13) ersetzen wir in Gl. (28.14) den Hamilton-Operator in der Ortsdarstellung durch den Operator in der Impulsdarstellung. So finden wir die äquivalente Schrödinger-Gleichung in der Impulsdarstellung:

$$\left[\frac{p^2}{2\mu} - \mathrm{i}\hbar F\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p}\right]\varphi(p) = 0.$$

Man kann die Lösung dieser Gleichung (bis auf eine willkürliche Konstante) sofort aufschreiben:

$$\varphi(p) = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}\,p^3}{6\,\hbar\,\mu F}\right). \tag{28.16}$$

Weiter setzen wir (28.16) in (28.15) ein und führen die neue Veränderliche

$$\xi = \left(\frac{2\,\mu F}{\hbar^2}\right)^{1/3} (x_1 - x) \tag{28.17}$$

ein. Es ergibt sich die Lösung der untersuchten Gleichung (28.14) als nichtnormierte Wellenfunktion in der Ortsdarstellung

$$\psi(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\mathrm{i}\left[z\xi + \frac{z^3}{3}\right]\right\} \mathrm{d}z = 2\sqrt{\pi}\,\Phi(\xi)$$

mit

$$\Phi(\xi) \equiv \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \cos\left(z\xi + \frac{z^3}{3}\right) \mathrm{d}z\,,$$

der Airyschen Funktion. Die Airysche Funktion hängt mit den Bessel-Funktionen (s. Anhang D) vom Index 1/3 folgendermaßen zusammen:

$$\Phi(\xi) = \begin{cases} \sqrt{\dfrac{\xi}{3\pi}}\, K_{1/3}\left(\dfrac{2}{3}\xi^{3/2}\right) & \text{für} \quad \xi > 0\,; \\[2ex] \dfrac{1}{3}\sqrt{\pi\xi}\,\left\{J_{1/3}\left(\dfrac{2}{3}\xi^{3/2}\right) + J_{-1/3}\left(\dfrac{2}{3}\xi^{3/2}\right)\right\} & \text{für} \quad \xi < 0\,. \end{cases} \tag{28.18}$$

Bei manchen Anwendungen muß man die Matrixelemente für Produkte von Operatoren berechnen. Unter Verwendung der Relation (27.14) für die Vollständigkeit der Eigenfunktionen kann man diese Matrixelemente leicht in Summen von Produkten aus den Matrixelementen der einzelnen Operatoren umformen. $|m\rangle$ seien die Eigenfunktionen eines Operators mit einem diskreten Spektrum; dann ist

$$\langle m|\boldsymbol{FK}|m'\rangle = \sum_{m''} \langle m|\boldsymbol{F}|m''\rangle\, \langle m''|\boldsymbol{K}|m'\rangle\,. \tag{28.19}$$

Falls $|p\rangle$ die Eigenfunktionen eines Operators mit einem kontinuierlichen Spektrum sind, haben wir

$$\langle p|\boldsymbol{FK}|p'\rangle = \int \langle p|\boldsymbol{F}|p''\rangle\, \langle p''|\boldsymbol{K}|p'\rangle\, \mathrm{d}p''\,. \tag{28.19a}$$

Diese Regeln kann man leicht für ein Produkt aus mehreren Operatoren verallgemeinern.

Am Schluß dieses Paragraphen wollen wir den Ausdruck für den Mittelwert einer physikalischen Größe F in einem beliebigen Zustand angeben, der durch den Zustandsvektor in der Darstellung für einen Operator mit einem diskreten Spektrum beschrieben wird. Zum Zustand a soll zum Beispiel die Wellenfunktion $\langle E_n|a\rangle$ in der Energiedarstellung gehören. Der Operator $\boldsymbol{F}$ wird in dieser

Darstellung durch die Matrix $\langle E_m|\boldsymbol{F}|E_n\rangle$ gegeben, daher ist der Mittelwert von $\boldsymbol{F}$ im Zustand a

$$\langle a|\boldsymbol{F}|a\rangle = \sum_{m,n} \langle a|E_m\rangle \langle E_m|\boldsymbol{F}|E_n\rangle \langle E_n|a\rangle. \tag{28.20}$$

Außer dem Mittelwert (28.20) muß man für einen gegebenen quantenmechanischen Zustand häufig auch Mittelwerte über eine gewisse Gesamtheit von Zuständen berechnen, die im allgemeinen durch eine Dichtematrix beschrieben werden (s. § 14). Solche Mittelungen sind zum Beispiel die Mittelungen über die Spinzustände und die statistischen Mittelungen.

Wird ein Zustand durch die Dichtematrix ϱ beschrieben, so wird der Mittelwert einer physikalischen Größe L durch die Formel (14.8) gegeben. Wir schreiben diese Formel in der Gestalt

$$\langle L\rangle = \mathrm{Sp}(\mathbf{F}) \equiv \sum_i \langle a_i|\boldsymbol{F}|a_i\rangle. \tag{28.21}$$

$\mathbf{F} = \mathbf{L}\varrho$ ist dabei das Produkt aus der Matrix für den Operator L und aus der Dichtematrix.

Wie man sich leicht überzeugen kann, hängt der Wert von (28.21) nicht von der Wahl der Darstellung ab. Tatsächlich ist beim Übergang zu einer neuen Darstellung

$$\langle a_i|\boldsymbol{F}|a_i\rangle = \sum_j \langle a_i|\boldsymbol{F}|\beta_j\rangle \langle \beta_j|a_i\rangle.$$

Einsetzen dieses Wertes in (28.21) ergibt

$$\langle L\rangle = \sum_i \langle a_i|\boldsymbol{F}|a_i\rangle = \sum_{i,j} \langle a_i|\boldsymbol{F}|\beta_j\rangle \langle \beta_j|a_i\rangle = \sum_{ij} \langle \beta_j|a_i\rangle \langle a_i|\boldsymbol{F}|\beta_j\rangle = \sum_j \langle \beta_j|\boldsymbol{F}|\beta_j\rangle.$$

§ 29. Die Bestimmung der Eigenfunktionen und Eigenwerte von Operatoren in Matrixform

Die Operatoren $\boldsymbol{F}$ in Darstellungen zu Operatoren mit kontinuierlichem Eigenwertspektrum (r-Darstellung, p-Darstellung u. a.) können als Differentialoperatoren geschrieben werden. In diesem Falle findet man die Eigenfunktionen und die Eigenwerte dieser Operatoren durch Lösen von Differentialgleichungen. Für Operatoren in der Ortsdarstellung sind solche Gleichungen in § 8 behandelt worden. Im allgemeinen Fall haben sie die Gestalt

$$\boldsymbol{F}\,\psi_F(\xi) = F\,\psi_F(\xi). \tag{29.1}$$

In Darstellungen zu Operatoren mit einem diskreten Spektrum werden die Operatoren als Matrizen dargestellt. Alle Wellenfunktionen sind Funktionen von Veränderlichen, die nur diskrete Werte annehmen. Man kann diese Wellenfunktionen deshalb als Matrizen mit einer Spalte darstellen. Wir fragen jetzt nach der Regel, wie die Eigenwerte und die Eigenfunktionen von Operatoren in Darstellungen mit einem diskreten Spektrum zu finden sind. Dazu gehen wir in Gleichung (29.1) zu der entsprechenden Darstellung über. Als Beispiel betrachten wir die Energiedarstellung. Wir setzen in (29.1) die Entwicklung

$$\psi_F(\xi) \equiv \langle \xi|F\rangle = \sum_n \langle \xi|E_n\rangle \langle E_n|F\rangle$$

ein, multiplizieren mit $\langle E_m|\xi\rangle$ und integrieren über alle Werte der Veränderlichen ξ. So erhalten wir das folgende lineare Gleichungssystem

$$\sum_n \{\langle E_m|\boldsymbol{F}|E_n\rangle - \delta_{mn}F\}\,\langle E_n|F\rangle = 0, \tag{29.2}$$

worin

$$\langle E_m|\boldsymbol{F}|E_n\rangle = \int \langle E_m|\xi\rangle\,\boldsymbol{F}\,\langle\xi|E_n\rangle\,\mathrm{d}\xi \tag{29.3}$$

die Matrixelemente des Operators für die physikalische Größe F in der Energiedarstellung sind. $\langle E_n|F\rangle \equiv \psi_F(E_n)$ ist die Wellenfunktion in der Energiedarstellung.

Das Gleichungssystem (29.2) ist ein unendliches System homogener linearer Gleichungen in den unbekannten Funktionen $\langle E_n|F\rangle$. Damit dieses System von Null verschiedene Lösungen hat, muß die Koeffizientendeterminante verschwinden:

$$\|\langle E_m|\boldsymbol{F}|E_n\rangle - F\delta_{mn}\| = 0. \tag{29.4}$$

Die Gleichung (29.4) ist in F eine Gleichung unendlichen Grades; sie hat unendlich viele Wurzeln

$$F_1, F_2, \ldots, F_m, \ldots.$$

Die Wurzeln der Gleichung (29.4) sind die Eigenwerte des Operators für die physikalische Größe F.

Wir setzen nun einen der gefundenen Eigenwerte, zum Beispiel F_m, in das Gleichungssystem (29.2) ein und lösen dieses System. Auf diese Weise finden wir die Eigenfunktion zu diesem Eigenwert. Diese Eigenfunktion wird durch eine Matrix mit einer Spalte dargestellt

$$(\langle E_n|F_m\rangle) = \begin{pmatrix} \langle E_1|F_m\rangle \\ \langle E_2|F_m\rangle \\ \langle E_3|F_m\rangle \\ \cdots\cdots \\ \cdots\cdots \end{pmatrix}. \tag{29.5}$$

Mit den in § 27 behandelten Transformationen kann man die Gestalt der Eigenfunktionen (29.5) in einer beliebigen anderen Darstellung finden. Zum Beispiel erfolgt der Übergang zur Ortsdarstellung durch die Transformation

$$\langle\xi|F_m\rangle = \sum_{E_n} \langle\xi|E_n\rangle\,\langle E_n|F_m\rangle\,; \tag{29.6}$$

$\langle\xi|E_n\rangle$ sind dabei die Eigenfunktionen des Energieoperators in der Ortsdarstellung.

Die Wurzeln der Gleichung (29.4) bilden die Diagonalmatrix

$$(F_n\delta_{nm}) = \begin{pmatrix} F_1 & 0 & 0, & \ldots \\ 0 & F_2 & 0, & \ldots \\ 0 & 0 & F_3, & \ldots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}. \tag{29.7}$$

Diese Diagonalmatrix ist die Darstellung des Operators $\boldsymbol{F}$ in seiner eigenen Darstellung. Wenn $\langle\xi|F_n\rangle$ eine Eigenfunktion des Operators $\boldsymbol{F}$ ist, dann ist in der Tat

$$\langle F_m|\boldsymbol{F}|F_n\rangle = \int \mathrm{d}\xi \, \langle F_m|\xi\rangle \, \boldsymbol{F} \, \langle\xi|F_n\rangle = F_n \delta_{mn}.$$

Die Bestimmung der Eigenwerte eines Operators in Matrixform ist also dem Problem äquivalent, diese Matrix in Diagonalform zu bringen. In den Mathematikvorlesungen wird bewiesen, daß man hermitesche Matrizen immer in Diagonalform bringen kann.

Das Obige kann unmittelbar für Darstellungen verallgemeinert werden, in denen die Operatoren durch kontinuierliche Matrizen gegeben werden. Dazu braucht man nur die entsprechenden Summen durch Integrale zu ersetzen. Das Gleichungssystem (29.2) für die Eigenfunktionen und die Eigenwerte wird dabei durch eine Integralgleichung ersetzt. Zum Beispiel führt die Bestimmung der Eigenwerte und der Eigenfunktionen des Operators $\langle\xi'|\boldsymbol{F}|\xi\rangle$, der in der Ortsdarstellung durch eine kontinuierliche Matrix gegeben wird, zur Lösung der Integralgleichung

$$\int \mathrm{d}\xi \, \langle\xi'|\boldsymbol{F}|\xi\rangle \, \langle\xi|F\rangle = F \langle\xi'|F\rangle,$$

die der Differentialgleichung (29.1) äquivalent ist.

§ 30. Allgemeine Theorie der unitären Transformationen

In den vorangegangenen Paragraphen dieses Kapitels haben wir Spezialfälle von Transformationen der Wellenfunktionen und der Operatoren von einer Darstellung in eine andere untersucht, d. h. von gegebenen unabhängigen Veränderlichen zu anderen unabhängigen Veränderlichen. Solche Transformationen waren zum Beispiel

$$\langle\xi|a\rangle = \sum_n \langle\xi|E_n\rangle \, \langle E_n|a\rangle, \tag{30.1}$$

$$\langle\xi|b\rangle = \int \mathrm{d}p \, \langle\xi|p\rangle \, \langle p|b\rangle. \tag{30.2}$$

Die zugehörigen Transformationsfunktionen $\langle\xi|E_n\rangle$ und $\langle\xi|p\rangle$ sind die Eigenfunktionen des Energie- bzw. des Impulsoperators in der Ortsdarstellung. Diese Funktionen sind orthonormiert:

$$\int \mathrm{d}\xi \, \langle E_m|\xi\rangle \, \langle\xi|E_n\rangle = \delta_{E_m, E_n}, \tag{30.3}$$

$$\int \mathrm{d}\xi \, \langle p'|\xi\rangle \, \langle\xi|p\rangle = \delta(p' - p). \tag{30.4}$$

Zum Studium der allgemeinen Eigenschaften dieser Transformationen wollen wir diese symbolisch schreiben. Wir stellen die Transformation als Ergebnis der Anwendung eines Operators dar, d. h., statt (30.1) schreiben wir

$$\langle\xi|a\rangle = \boldsymbol{S}(\xi, E_n) \, \langle E_n|a\rangle. \tag{30.5}$$

$\boldsymbol{S}(\xi, E_n)$ ist dabei als Matrix mit stetig veränderlichem ersten und mit diskretem zweiten Index anzusehen. In diesem Falle muß man die rechte Seite von (30.5) als Produkt der Matrix $\boldsymbol{S}(\xi, E)$ mit der Spaltenmatrix $(\langle E|a\rangle)$ auffassen.

Die Transformation (30.2) kann kurz in der Gestalt

$$\langle \xi | b \rangle = \boldsymbol{S}(\xi, p) \langle p | b \rangle \tag{30.6}$$

geschrieben werden. Dabei hat man unter $\boldsymbol{S}(\xi, p)$ den Integraloperator zu verstehen, dessen Kern eine Eigenfunktion des Impulsoperators in Ortsdarstellung ist.

Der Übergang von gewissen unabhängigen Veränderlichen zu anderen heißt *kanonische Transformation.* Die Transformation (30.5) ist also eine kanonische Transformation von den Veränderlichen E_n auf die Veränderlichen ξ; die Transformation (30.6) ist eine kanonische Transformation von den Veränderlichen p auf die Veränderlichen ξ.

Die zu (30.6) inverse Transformation schreiben wir in der Form

$$\langle p | b \rangle = \boldsymbol{S}^{-1}(\xi, p) \langle \xi | b \rangle .$$

Unter Beachtung von

$$\langle p | b \rangle = \int \mathrm{d}\xi \, \langle p | \xi \rangle \, \langle \xi | b \rangle = \int \mathrm{d}\xi \, \langle \xi | p \rangle^\dagger \, \langle \xi | b \rangle$$

sehen wir, daß $\boldsymbol{S}^{-1}$ der Integraloperator mit dem Kern $\langle \xi | p \rangle^\dagger$ ist. Es ist also

$$\boldsymbol{S}^{-1}(\xi, p) = \boldsymbol{S}^\dagger(\xi, p)$$

oder

$$\boldsymbol{S}^\dagger \boldsymbol{S} = 1 . \tag{30.7}$$

Ein Operator, der die Bedingung (30.7) erfüllt, wird als *unitär* bezeichnet. Wir gelangen somit zu dem Schluß, daß kanonische Transformationen durch unitäre Operatoren realisiert werden.

Allgemein kann man die kanonische Transformation einer Funktion ψ mit Hilfe des Operators $\boldsymbol{S}$ symbolisch durch die Gleichung

$$\Phi = \boldsymbol{S} \psi \tag{30.8}$$

darstellen. Bei der kanonischen Transformation (30.8) der Wellenfunktionen von den alten Veränderlichen auf neue müssen gleichzeitig auch alle Operatoren auf die neuen Veränderlichen transformiert werden. Auf die Funktion ψ wirke zum Beispiel ein Operator $\boldsymbol{F}_\psi$:

$$\psi' = \boldsymbol{F}_\psi \psi . \tag{30.9}$$

Diese Gleichung transformieren wir mit Hilfe des unitären Operators $\boldsymbol{S}$. Unter Beachtung von $\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{S} = 1$ haben wir dann

$$\boldsymbol{S} \psi' = \boldsymbol{S} \boldsymbol{F}_\psi \boldsymbol{S}^{-1} \boldsymbol{S} \psi$$

oder unter Verwendung von (30.8)

$$\Phi' = \boldsymbol{F}_\Phi \Phi ,$$

wobei

$$\boldsymbol{F}_\Phi = \boldsymbol{S} \boldsymbol{F}_\psi \boldsymbol{S}^{-1} \tag{30.10}$$

der Operator ist, der auf die Funktionen Φ wirkt. Die Beziehung (30.10) ist folglich das Transformationsgesetz für die Operatoren auf die neuen Veränderlichen, wenn die Wellenfunktionen durch die Transformation (30.8) auf dieselben Veränderlichen gebracht werden.

Neben den oben betrachteten unitären Transformationen, die den kanonischen Transformationen von alten auf neue Veränderliche entsprechen, haben in der Quantenmechanik unitäre Transformationen der Gestalt $\boldsymbol{S} = e^{i\boldsymbol{\alpha}}$ eine große Bedeutung. Dabei ist $\boldsymbol{\alpha}$ ein hermitescher Operator oder eine beliebige reelle Funktion von denselben Veränderlichen, von denen auch die Wellenfunktion abhängt. Die unitäre Transformation

$$\boldsymbol{S}\,\psi = e^{i\alpha}\psi \tag{30.11}$$

verändert die Gestalt der Wellenfunktionen, aber sie ändert nicht die unabhängigen Veränderlichen der Funktion. Eine solche Transformation heißt *Phasentransformation.*

Man kann also einer physikalischen Größe nicht nur einen, sondern unendlich viele Operatoren zuordnen, die sich voneinander nur durch unitäre Transformationen unterscheiden. Operatoren, die durch die Beziehung

$$\boldsymbol{F}' = \boldsymbol{S}\boldsymbol{F}\boldsymbol{S}^{-1} \quad \text{für} \quad \boldsymbol{S}\boldsymbol{S}^{\dagger} = 1 \tag{30.12}$$

miteinander verknüpft sind, gehören mit anderen Worten zu derselben physikalischen Größe. Die Eigenschaften der physikalischen Größen müssen von dieser Willkür unabhängig sein, d. h., sie müssen sich in solchen Eigenschaften der Operatoren widerspiegeln, die bei unitären Transformationen (30.12) invariant bleiben. Zu diesen Eigenschaften der Operatoren gehören:

a) die Linearität und die Selbstadjungiertheit der Operatoren;
b) die Vertauschungsrelationen zwischen den Operatoren.

Es sei $[\boldsymbol{F}, \boldsymbol{M}] = i\boldsymbol{C}$, dann ist in der Tat

$$\boldsymbol{S}\boldsymbol{F}\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{S}\boldsymbol{M}\boldsymbol{S}^{-1} - \boldsymbol{S}\boldsymbol{M}\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{S}\boldsymbol{F}\boldsymbol{S}^{-1} = i\boldsymbol{S}\boldsymbol{C}\boldsymbol{S}^{-1}$$

oder

$$\boldsymbol{F}'\boldsymbol{M}' - \boldsymbol{M}'\boldsymbol{F}' = i\boldsymbol{C}';$$

die gestrichenen Operatoren unterscheiden sich hier von den ungestrichenen durch eine unitäre Transformation (30.12);

c) das Eigenwertspektrum der Operatoren ist gegenüber einer unitären Transformation der Operatoren invariant. Tatsächlich haben wir für

$$\boldsymbol{F}_{\psi}\psi = F\,\psi$$

die Beziehung

$$\boldsymbol{S}\boldsymbol{F}_{\psi}\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{S}\,\psi = F\boldsymbol{S}\,\psi$$

oder

$$\boldsymbol{F}_{\Phi}\Phi = F\,\Phi$$

mit $\Phi = \boldsymbol{S}\psi$;

d) jede algebraische Beziehung zwischen Operatoren ist gegenüber einer unitären Transformation invariant. Zum Beispiel bleiben die Beziehungen

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{M} + \boldsymbol{L} \quad \text{oder} \quad \boldsymbol{F} = \boldsymbol{M}\boldsymbol{L}$$

invariant, weil eine unitäre Transformation aller drei Operatoren zu neuen Operatoren führt, die denselben Beziehungen genügen;

e) die Matrixelemente der Operatoren ändern sich bei unitären Transformationen nicht. Diese Behauptung folgt unmittelbar aus der Gleichung

$$\langle \psi_m | \boldsymbol{F} | \psi_n \rangle = \int \psi_m^* \boldsymbol{F} \psi_n \, \mathrm{d}\xi = \int \psi_m^* \boldsymbol{S}^{-1} \boldsymbol{S} \boldsymbol{F} \boldsymbol{S}^{-1} \boldsymbol{S} \psi_n \, \mathrm{d}\xi = \\ = \int \psi_m'^* \boldsymbol{F}' \psi_n' \, \mathrm{d}\xi = \langle \psi_m' | \boldsymbol{F}' | \psi_n' \rangle .$$

Zum Schluß dieses Paragraphen betrachten wir eine kleine Phasentransformation des Zustandsvektors infolge der infinitesimalen unitären Transformation $\boldsymbol{S} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\alpha}}$; dabei sei die reelle Ortsfunktion oder der hermitesche Operator $\boldsymbol{\alpha} = \frac{1}{\hbar} \boldsymbol{F}(\xi) \ll 1$. Eine solche unitäre Transformation kann man näherungsweise durch endlich viele Glieder der Reihe

$$\boldsymbol{S} = 1 + \mathrm{i} \frac{\boldsymbol{F}}{\hbar} + \frac{1}{2} \left(\mathrm{i} \frac{\boldsymbol{F}}{\hbar} \right)^2 + \cdots \tag{30.13}$$

darstellen. Für $\boldsymbol{F} = \boldsymbol{F}^\dagger$ ist der inverse Operator

$$\boldsymbol{S}^{-1} = \boldsymbol{S}^\dagger = 1 - \mathrm{i} \frac{\boldsymbol{F}}{\hbar} + \frac{1}{2} \left(- \mathrm{i} \frac{\boldsymbol{F}}{\hbar} \right)^2 + \cdots .$$

Beschränkt man sich in diesen Reihen nur auf die ersten beiden Summanden, dann wird die Unitaritätsbeziehung bis auf Glieder zweiter Ordnung erfüllt

$$\boldsymbol{S}\boldsymbol{S}^\dagger = 1 + \left(\frac{\boldsymbol{F}}{\hbar} \right)^2 \approx 1 .$$

Die Änderung einer Funktion bei einer unitären Transformation (30.13) kann man auch durch die Reihe

$$\psi' = \boldsymbol{S}\psi = \psi + \mathrm{i} \frac{\boldsymbol{F}}{\hbar} \psi + \frac{1}{2} \left(\frac{\mathrm{i}\boldsymbol{F}}{\hbar} \right)^2 \psi + \cdots \tag{30.14}$$

ausdrücken. Gleichzeitig mit den Funktionen werden alle Operatoren transformiert:

$$\boldsymbol{L}' = \boldsymbol{S}\boldsymbol{L}\boldsymbol{S}^{-1} = \left(1 + \frac{\mathrm{i}\boldsymbol{F}}{\hbar} + \cdots \right) \boldsymbol{L} \left(1 - \frac{\mathrm{i}\boldsymbol{F}}{\hbar} + \cdots \right) = \\ = \boldsymbol{L} + \frac{\mathrm{i}}{\hbar} [\boldsymbol{F}, \boldsymbol{L}] - \frac{1}{2\hbar^2} [\boldsymbol{F}, [\boldsymbol{F}, \boldsymbol{L}]] + \cdots . \tag{30.15}$$

§ 31. Unitäre Transformationen für die zeitliche Änderung eines Zustandes

Bis jetzt haben wir nur unitäre Transformationen behandelt, deren Operatoren die Zeit nicht enthielten. Durch *gleichzeitige Änderung* der Zustandsvektoren und der Operatoren sind wir zu verschiedenen Schreibweisen für ein und denselben

Zustand zu einem gegebenen Zeitpunkt gelangt. Die gleichzeitige unitäre Transformation der Wellenfunktionen und der Operatoren nach den Regeln (30.9) und (30.10) ändert deren Gestalt, verändert aber den Zustand des Systems nicht. Jetzt werden wir zeigen, daß man mit unitären Transformationen auch die zeitliche Änderung von Zuständen beschreiben kann. Das ist in verschiedener Weise möglich; die verschiedenen Arten der Beschreibung heißen *Darstellungen der Zustandsänderung.* In diesem Paragraphen werden wir einige Darstellungen für die zeitliche Änderung von Zuständen behandeln.

a) Schrödinger-Bild. Falls sich das Spektrum der Eigenwerte eines Operators zeitlich nicht ändert, kann man Operatoren verwenden, deren mathematische Form zeitunabhängig ist. Die zeitliche Änderung eines Zustandes wird in diesem Falle durch die Änderung (Drehung) des Zustandsvektors bestimmt. Diese Darstellung der Operatoren und der Zustandsvektoren trägt die Bezeichnung *Schrödinger-Bild.* Im Schrödinger-Bild wird die zeitliche Änderung der Wellenfunktion durch die Schrödinger-Gleichung festgelegt (§ 15).

Die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktionen im Schrödinger-Bild kann symbolisch mit Hilfe der unitären Transformation

$$\psi(\xi, t) = \boldsymbol{S}(t)\, \psi(\xi) \tag{31.1}$$

dargestellt werden; $\psi(\xi)$ ist darin der Wert der Funktion für $t = 0$. Der Operator $\boldsymbol{S}(t)$ ändert sich stetig im Laufe der Zeit. Für $t = 0$ ist der Operator $\boldsymbol{S}(t)$ gleich dem Einheitsoperator, d. h. $\boldsymbol{S}(0) = 1$. Die Unitarität des Operators $\boldsymbol{S}(t)$,

$$\boldsymbol{S}^{\dagger}(t)\, \boldsymbol{S}(t) = 1,$$

ist notwendig, damit die Normierungsbedingung der Wellenfunktion für alle Zeiten erhalten bleibt:

$$\langle \boldsymbol{S}\psi | \boldsymbol{S}\psi \rangle = \langle \psi | \boldsymbol{S}^{\dagger}\boldsymbol{S}\psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle .$$

Zur Berechnung des Operators $\boldsymbol{S}(t)$ setzen wir (31.1) in die Schrödinger-Gleichung (15.1) ein und bekommen

$$\left[i\hbar \frac{\partial \boldsymbol{S}(t)}{\partial t} - \boldsymbol{H}\boldsymbol{S}(t) \right] \psi(\xi) = 0 .$$

Die letzte Gleichung kann man durch die Operatorbeziehung

$$i\hbar \frac{\partial \boldsymbol{S}(t)}{\partial t} = \boldsymbol{H}\boldsymbol{S}(t) \tag{31.2}$$

ersetzen. Hängt $\boldsymbol{H}$ nicht explizit von der Zeit ab, dann ist

$$\boldsymbol{S}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \boldsymbol{H}t \right) \tag{31.3}$$

eine formale Lösung von (31.2). Die zeitliche Änderung eines Zustandes wird also nach (31.1) durch die Wellenfunktion

$$\psi(\xi, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \boldsymbol{H}t \right) \psi(\xi) \tag{31.4}$$

beschrieben. Es ist eine Besonderheit des Ausdrucks (31.4), daß im Exponenten ein Operator steht. Um festzustellen, wie dieser Operator auf die Funktion $\psi(\xi)$ wirkt, muß man diese Funktion nach Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}$ entwickeln. Mit $\boldsymbol{H}\varphi_n = E_n\varphi_n$ wird aus (31.4)

$$\psi(\xi, t) = \sum_{k=0}^{\infty}\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{H}t\right)^k \frac{1}{k!}\sum_n a_n\varphi_n =$$

$$= \sum_n a_n\varphi_n \sum_k\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t\right)^k\frac{1}{k!} = \sum_n a_n\varphi_n \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_n t\right). \tag{31.4a}$$

b) Heisenberg-Bild. In diesem Falle bleiben die Wellenfunktionen zeitlich unverändert, es ändern sich die Operatoren für die physikalischen Größen. $\psi_{\mathrm{Sch}}(\xi, t)$ sei eine Wellenfunktion im Schrödinger-Bild, $\psi_{\mathrm{H}}(\xi)$ sei eine zeitunabhängige Wellenfunktion im Heisenberg-Bild. Nach (31.4) erfolgt der Übergang vom Schrödinger-Bild zum Heisenberg-Bild durch die Transformation

$$\psi_{\mathrm{H}}(\xi) = \boldsymbol{S}^{-1}(t)\,\psi_{\mathrm{Sch}}(\xi, t), \tag{31.5}$$

wobei $\boldsymbol{S}(t)$ der Operator (31.3) ist. Wenn sich die Wellenfunktionen beim Übergang vom Schrödinger-Bild zum Heisenberg-Bild nach (31.5) transformieren, dann muß man gleichzeitig nach der allgemeinen Regel (30.8) und (30.10) für unitäre Transformationen die Operatoren nach der Vorschrift

$$\boldsymbol{F}_{\mathrm{H}}(t) = \boldsymbol{S}^{-1}(t)\,\boldsymbol{F}_{\mathrm{Sch}}\boldsymbol{S}(t) \tag{31.6}$$

transformieren. Sind die Operatoren im Schrödinger-Bild zeitunabhängig, dann hängen sie im Heisenberg-Bild nach der Beziehung (31.6) von der Zeit ab; die Wellenfunktionen sind zeitunabhängig. Wegen $\boldsymbol{S}(0) = \boldsymbol{S}^{-1}(0) = 1$ stimmen die Zustandsvektoren im Heisenberg-Bild und im Schrödinger-Bild zur Zeit $t = 0$ überein. Für $t = 0$ stimmen auch die Operatoren in den beiden Bildern überein. Infolge von $\boldsymbol{F}_{\mathrm{H}}(0) = \boldsymbol{F}_{\mathrm{Sch}}$ bestimmt die Gleichung (31.6) die Änderung eines Operators im Heisenberg-Bild in der Zeit t. Die Änderung eines Heisenberg-Operators in der Zeit Δt wird folglich durch die Gleichung

$$\boldsymbol{F}(t+\Delta t) = \boldsymbol{S}^{-1}(\Delta t)\,\boldsymbol{F}(t)\,\boldsymbol{S}(\Delta t) \tag{31.7}$$

gegeben.

In dieser Gleichung ist der Index H an den Operatoren weggelassen worden, weil beide zum gleichen Heisenberg-Bild gehören. Unter Verwendung von (30.15) finden wir

$$\boldsymbol{F}(t+\Delta t) = \boldsymbol{F}(t) + \frac{\mathrm{i}}{\hbar}[\boldsymbol{H}, \boldsymbol{F}(t)]\,\Delta t + \dots.$$

Aus der letzten Beziehung folgt das Gesetz für die zeitliche Änderung von Operatoren im Heisenberg-Bild

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{F}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\boldsymbol{F}, \boldsymbol{H}]. \tag{31.8}$$

Diese Gleichung kann man auch erhalten, indem man die Gleichung (31.6) nach der Zeit ableitet und dabei (31.3) verwendet.

Die Änderung des Operators $\boldsymbol{F}$ nach der endlichen Zeit τ wird nach (31.3) und (31.7) durch die Formel

$$\boldsymbol{F}(t+\tau) = \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{H}\tau\right)\boldsymbol{F}(t)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{H}\tau\right) \tag{31.9}$$

gegeben. Aus (31.8) folgt: Alle Operatoren, die mit dem Hamilton-Operator $\boldsymbol{H}$ vertauschbar sind, sind auch im Heisenberg-Bild zeitunabhängig. Für $t = 0$ stimmen die Operatoren im Schrödinger-Bild mit den Operatoren im Heisenberg-Bild überein; deshalb bleibt die Gestalt der mit $\boldsymbol{H}$ vertauschbaren Operatoren beim Übergang vom Schrödinger-Bild zum Heisenberg-Bild unverändert. Diese Feststellung gilt speziell auch für den Hamilton-Operator selbst.

c) Wechselwirkungsbild. In der Quantenmechanik hat man häufig Systeme zu untersuchen, die aus mehreren, miteinander wechselwirkenden Teilen bestehen. In diesen Fällen kann man den Hamilton-Operator als Summe zweier Terme darstellen

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{V}; \tag{31.10}$$

$\boldsymbol{H}_0$ ist dabei der Hamilton-Operator ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung der einzelnen Teile des Systems, $\boldsymbol{V}$ ist der Operator der Wechselwirkung. Für solche Systeme verwendet man häufig zur Beschreibung der zeitlichen Zustandsänderung des Systems das *Wechselwirkungsbild.* Der Übergang von den Wellenfunktionen im Schrödinger-Bild $\psi_{\mathrm{Sch}}(\xi, t)$ zu den Wellenfunktionen im Wechselwirkungsbild $\psi_{\mathrm{W}}(\xi, t)$ erfolgt durch den unitären Operator

$$\boldsymbol{S}(t) = \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{H}_0 t\right); \tag{31.11}$$

folglich ist

$$\psi_{\mathrm{W}}(\xi, t) = \boldsymbol{S}(t)\,\psi_{\mathrm{Sch}}(\xi, t). \tag{31.12}$$

Setzen wir die Funktion $\psi_{\mathrm{Sch}}(\xi, t) = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{H}_0 t\right)\psi_{\mathrm{W}}(\xi, t)$ in die Schrödinger-Gleichung

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi_{\mathrm{Sch}}(\xi, t)}{\partial t} = (\boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{V})\,\psi_{\mathrm{Sch}}(\xi, t)$$

ein, so erhalten wir im Wechselwirkungsbild die Gleichung

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi_{\mathrm{W}}(\xi, t)}{\partial t} = \boldsymbol{V}_{\mathrm{W}}\,\psi_{\mathrm{W}}(\xi, t) \tag{31.13}$$

mit

$$\boldsymbol{V}_{\mathrm{W}} = \boldsymbol{S}(t)\,\boldsymbol{V}\boldsymbol{S}^{\dagger}(t) = \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{H}_0 t\right)\boldsymbol{V}\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{H}_0 t\right). \tag{31.14}$$

Alle Operatoren im Wechselwirkungsbild ändern sich im Laufe der Zeit. Wenn $\boldsymbol{F}$ ein Operator im Schrödinger-Bild ist, dann ist der entsprechende Operator im Wechselwirkungsbild

$$\boldsymbol{F}_{\mathrm{W}} = \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{H}_0 t\right)\boldsymbol{F}\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{H}_0 t\right). \tag{31.15}$$

Ein Spezialfall von (31.15) ist (31.14).

Im Wechselwirkungsbild wird also die zeitliche Änderung der Zustände durch zeitabhängige Operatoren und Funktionen beschrieben. Die Operatoren ändern sich gemäß (31.15) oder nach der zu (31.15) äquivalenten Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{F}_\mathrm{W}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\,[\boldsymbol{F}_\mathrm{W}, \boldsymbol{H}_0], \tag{31.16}$$

die man aus (31.15) durch Ableitung nach der Zeit erhält. Die zeitliche Änderung der Wellenfunktionen wird durch die Gleichung (31.13) festgelegt. Diese hat das Aussehen der Schrödinger-Gleichung, aber statt des vollständigen Hamilton-Operators des Systems steht dort der Operator für die Wechselwirkung.

Das Wechselwirkungsbild ist ein Zwischending zwischen dem Schrödinger-Bild und dem Heisenberg-Bild. Die Operatoren sind in diesem Bild zeitabhängig wie Operatoren im Heisenberg-Bild für ein System mit dem Operator $\boldsymbol{H}_0$. Die zeitliche Änderung des Zustandsvektors im Wechselwirkungsbild wird nur durch den Operator für die Wechselwirkung hervorgerufen.

Außer den oben behandelten Arten zur Beschreibung der Zustände quantenmechanischer Systeme gibt es noch andere Möglichkeiten — andere Darstellungen für die Zustände und deren zeitliche Änderungen, zum Beispiel die *Darstellung der zweiten Quantisierung* oder die *Darstellung durch Besetzungszahlen*, die wir in den Kapiteln XIV und XV kennenlernen werden.

V. EINFACHSTE ANWENDUNGEN DER QUANTENMECHANIK

§ 32. Ein Teilchen in einem rechteckigen Potentialtopf

In diesem und im nächsten Kapitel wollen wir einige einfache Systeme behandeln, für die man die Schrödinger-Gleichung für stationäre Zustände streng lösen kann. Solche Systeme sind Idealisierungen von Systemen, die in der Natur vorkommen. Durch die Behandlung einfacher, idealisierter Systeme kann man die Methoden der Quantenmechanik besser verstehen. Außerdem sind die erhaltenen Ergebnisse selbst interessant, weil sie in gewisser Näherung die Eigenschaften der entsprechenden realen Systeme wiedergeben.

Zur Bestimmung der stationären Zustände eines Teilchens mit der Masse μ in einem äußeren Potentialfeld muß man die Eigenwerte des Energieoperators berechnen (s. § 16), d. h. die Gleichung

$$\left\{\nabla^2 + \frac{2\mu}{\hbar^2}\,[E - U(r)]\right\}\psi = 0 \tag{32.1}$$

lösen. Diese Gleichung ist eine lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung. Exakte analytische Lösungen der Gleichung (32.1) können nur für einige Arten des Operators für die potentielle Energie gefunden werden. In der Ortsdarstellung ist dieser Operator eine Funktion der Koordinaten des Teilchens. Die einfachsten Lösungen gehören zu Systemen, für die die potentielle Energie im ganzen Raum konstant ist (freie Bewegung) oder in verschiedenen Raumgebieten verschiedene konstante Werte hat; an den Grenzflächen dieser Gebiete ändert sich die potentielle Energie sprunghaft von einem Wert auf einen anderen. Auf den Unstetigkeitsflächen des Potentials muß die Wellenfunktion stetig sein, damit die Wahrscheinlichkeitsdichte stetig ist. Falls die Energie des Teilchens beschränkt und der Sprung der potentiellen Energie an einer Unstetigkeitsfläche endlich ist, muß grad ψ an der Unstetigkeitsfläche stetig sein, das folgt aus (32.1). Die Randbedingungen auf Flächen σ mit endlichen Potentialsprüngen sind also

$$\psi \text{ und grad } \psi \text{ stetig auf } \sigma. \tag{32.2}$$

Wir wollen jetzt ein Teilchen behandeln, das sich in einem Potential der Form $U = U(x) + U(y) + U(z)$ bewegt. Es sei

$$U(x) = U(y) = $$

$$= U(z) = \begin{cases} 0 \quad \text{für} \quad -\frac{a}{2} \leqq x \leqq \frac{a}{2}, \quad -\frac{b}{2} \leqq y \leqq \frac{b}{2}, \quad -\frac{c}{2} \leqq z \leqq \frac{c}{2}, \\ U_0, \quad \text{wenn } x, y, z \text{ andere Werte haben}. \end{cases} \tag{32.3}$$

In diesem Falle ist

$$\psi(x, y, z) = \psi(x)\,\psi(y)\,\psi(z), \quad E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3,$$

und die Gleichung (32.1) zerfällt in die drei unabhängigen eindimensionalen Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \left\{\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[\varepsilon_1 - U(x)\right]\right\}\psi(x) = 0, \\ \left\{\frac{d^2}{dy^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[\varepsilon_2 - U(y)\right]\right\}\psi(y) = 0, \\ \left\{\frac{d^2}{dz^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[\varepsilon_3 - U(z)\right]\right\}\psi(z) = 0. \end{aligned}\right\} \tag{32.4}$$

Man braucht nur eine dieser Gleichungen zu lösen, zum Beispiel die Gleichung für die Veränderliche x. In Analogie zu dieser Lösung kann man auch die Lösungen für die anderen Gleichungen aufschreiben.

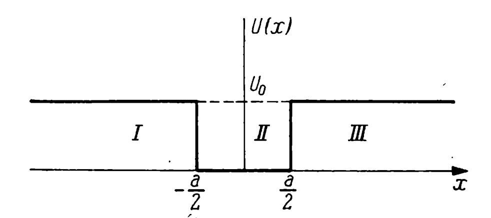


Abb. 5. Rechteckiger Potentialtopf

Nach (32.3) entspricht $U(x)$ einem Potentialtopf, wie er in Abb. 5 wiedergegeben ist. Die potentielle Energie und der Hamilton-Operator sind gegenüber der Spiegelung $x \to -x$ invariant. Gemäß § 19 gehören daher alle stationären Zustände entweder zu Zuständen mit positiver Parität (für diese ändert sich die Wellenfunktion bei der Transformation $x \to -x$ nicht) oder zu Zuständen mit negativer Parität, für die die Wellenfunktionen bei einer solchen Transformation ihr Vorzeichen wechseln. Beachtet man diese Symmetrieeigenschaft der potentiellen Energie, so vereinfacht sich die Lösung beträchtlich: Man braucht nur die Lösung für positive x-Werte zu bestimmen, d. h. im Bereich $0 \leqq x < \infty$. Die Wellenfunktionen für Zustände mit negativer Parität müssen im Punkte $x = 0$ verschwinden; für die Zustände mit positiver Parität muß die Ableitung der Wellenfunktion für $x = 0$ verschwinden.

Wir werden die Energie vom „Boden" des Potentialtopfes an zählen, dann ist die Energie $\varepsilon_i \geqq 0$. Sehen wir uns die Energiewerte $\varepsilon_1 < U_0$ an. Es seien ferner

$$k^2 = \frac{2\mu\varepsilon_1}{\hbar^2}, \quad \gamma^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}(U_0 - \varepsilon_1). \tag{32.5}$$

Damit kann man die Gleichung (32.4) in der Form

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{d^2}{dx^2} + k^2\right) \psi_I &= 0, \quad 0 \leqq x \leqq \frac{a}{2}; \\ \left(\frac{d^2}{dx^2} - \gamma^2\right) \psi_{II} &= 0, \quad x \geqq \frac{a}{2} \end{aligned}\right\} \tag{32.6}$$

schreiben. Die für $x \to \infty$ endlichen Lösungen ψ_{II} kann man in der Gestalt

$$\psi_{II} = A\,e^{-\gamma x} \tag{32.7}$$

ansetzen. Die Lösungen ψ_I zu Zuständen mit positiver Parität werden

$$\psi_I^{(+)} = B \cos kx. \tag{32.8}$$

Für die Zustände mit negativer Parität ist

$$\psi_I^{(-)} = C \sin kx. \tag{32.9}$$

Betrachten wir zuerst die Zustände mit positiver Parität. Aus der Stetigkeitsbedingung für ψ und $d\psi/dx$ im Punkte $x = a/2$ ergeben sich zwei homogene Gleichungen zur Bestimmung von A und B:

$$\left.\begin{aligned} B \cos\frac{ka}{2} &= A\,e^{-\frac{\gamma a}{2}}, \\ B \sin\frac{ka}{2} &= \frac{\gamma}{k} A\,e^{-\frac{\gamma a}{2}}. \end{aligned}\right\} \tag{32.10}$$

Dieses Gleichungssystem hat nur unter der Bedingung

$$k \operatorname{tg}\frac{ka}{2} = \gamma = \sqrt{\frac{2\mu U_0}{\hbar^2} - k^2} \tag{32.11}$$

nichttriviale Lösungen. Der Tangens ist eine periodische Funktion mit der Periode π. Man kann daher die Gleichung (32.11) umformen in

$$ka = n\pi - 2 \arcsin\frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu U_0}} \tag{32.12}$$

mit $n = 1, 3, \ldots$. Die Werte von arcsin sind im Intervall $0, \pi/2$ zu nehmen. Die Gleichung (32.12) ist eine transzendente Gleichung zur Bestimmung der positiven Werte der Wellenzahl k und somit zur Bestimmung der möglichen Energieniveaus für Zustände mit positiver Parität. Das Argument von arcsin kann nicht größer als 1 werden, daher können die Werte für k nur in dem Intervall $0 \leqq k \leqq \sqrt{2\mu U_0}/\hbar$ liegen. Die Werte k_n, die (32.12) für $n = 1, 3, \ldots$ erfüllen, entsprechen den Schnittpunkten der Geraden ka mit den monoton fallenden Kurven

$$\zeta_n(k) = n\pi - 2 \arcsin\frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu U_0}}. \tag{32.13}$$

Für unendlich große Werte von $U_0 (U_0 \gg \varepsilon)$ haben die Lösungen der Gleichung (32.12) eine besonders einfache Gestalt. In diesem Falle ist

$$\arcsin \frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu U_0}} \approx 0$$

und $k_n = \frac{\pi}{a} n$ mit $n = 1, 3, \ldots$. Die Energie des Teilchens ist dabei

$$\varepsilon_n^{(+)} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2} n^2, \quad n \text{ ungerade}. \tag{32.14}$$

Die Wellenfunktion ψ_{II} ist Null, und die nach der Vorschrift

$$\int_{-a/2}^{a/2} |\psi_I|^2 \, dx = 1$$

normierte Wellenfunktion im Topf hat die Gestalt

$$\psi_I^{(+)} = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \frac{\pi n}{a} x, \quad n \text{ ungerade}. \tag{32.15}$$

Für die Zustände mit negativer Parität ergeben die Anschlußbedingungen für ψ und $d\psi/dx$ im Punkte $x = a/2$ das Gleichungssystem

$$\left.\begin{aligned} C \sin \frac{ka}{2} &= A e^{-\frac{\gamma a}{2}}, \\ C \cos \frac{ka}{2} &= -\frac{\gamma}{k} A e^{-\frac{\gamma a}{2}}. \end{aligned}\right\} \tag{32.16}$$

Aus der Lösbarkeitsbedingung für dieses Gleichungssystem bekommen wir

$$k \operatorname{ctg} \frac{ka}{2} = -\gamma. \tag{32.17}$$

Unter Beachtung der Periodizität des Kotangens kann man aus (32.17) eine Gleichung erhalten, die so ähnlich aussieht wie die transzendente Gleichung (32.12). Sie liefert für $n = 2, 4, 6, \ldots$ die Werte k_n zu den diskreten Zuständen mit negativer Parität.

Die diskreten Energieniveaus eines Teilchens in einem symmetrischen Potentialtopf werden also durch die Formel $\varepsilon_n = \hbar^2 k_n^2 / 2\mu a^2$ gegeben; die k_n werden aus den Schnittpunkten der Geraden ka mit den monoton fallenden Kurven (32.13) bestimmt. Die Werte $n = 1, 3, 5, \ldots$ gehören zu den Zuständen mit positiver Parität, die Werte $n = 2, 4, 6, \ldots$ zu den Zuständen mit negativer Parität.

ka wächst monoton, $\zeta_n(k)$ fällt monoton; daher kann man die Bedingung für den Schnitt der beiden als

$$ka - \zeta_n(k) > 0 \quad \text{für} \quad k = \frac{\sqrt{2\mu U_0}}{\hbar}$$

oder explizit als

$$a\sqrt{2\mu U_0} > \pi\hbar(n-1) \tag{32.18}$$

schreiben. Die Bedingung (32.18) ist für $n = 1$ immer erfüllt. Ein symmetrischer eindimensionaler Potentialtopf mit beliebigen Werten von a und U_0 hat folglich immer mindestens ein diskretes Energieniveau. Die mögliche Zahl von Energieniveaus in einem Potentialtopf wird durch den maximalen Wert von n bestimmt, für den die Ungleichung (32.18) noch erfüllt ist.

Im Spezialfall unendlich großer Werte von U_0 folgt aus (32.12) für die Zustände mit negativer Parität, daß $ka = n\pi$ mit $n = 2, 4, 6, \ldots$ ist. Der Wert $n = 0$ ist nicht zugelassen, weil er für alle x-Werte $\psi_I = 0$ ergibt. Die Energie eines Teilchens in einem unendlich tiefen Potentialtopf ist für Zustände mit negativer Parität $\varepsilon_n^{(-)} = \dfrac{\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2} n^2$ mit $n = 2, 4, 6, \ldots$; die Wellenfunktion ist

$$\psi_I^{(-)} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\frac{\pi n}{a} x. \tag{32.19}$$

Die Wellenfunktionen (32.15) und (32.19) verschwinden für $x = \pm a/2$. Die Randbedingungen an Flächen, auf denen die potentielle Energie unendlich wird (ideale feste Wände), besagen also, daß die Wellenfunktion auf diesen Flächen verschwindet (das Teilchen kann in den Bereich $U = \infty$ nicht eindringen); die Normalableitung wird an einer solchen Fläche im allgemeinen einen Sprung haben. Bei endlichen Werten von U_0 kann das Teilchen auch in den Bereich $|x| > a/2$ eindringen. Die Wellenfunktionen werden in diesen Bereichen mit der Funktion (32.7) übereinstimmen. A wird für die Zustände mit positiver oder negativer Parität für jede einzelne Wurzel der Gleichung (32.11) bzw. (32.17) durch B oder C über die Gleichungen (32.10) und (32.16) bestimmt.

Nach (32.18) hat ein Teilchen mit der Masse μ für kleine Werte von $a\sqrt{U_0}$ (flacher, schmaler Potentialtopf oder tiefer, sehr schmaler Potentialtopf) nur ein einziges diskretes Energieniveau für den Wert $k_1 \approx \sqrt{2\mu U_0}/\hbar$. Die Energie des Teilchens ist dabei $\varepsilon_1 \approx U_0$, der Wert von γ ist $\gamma = 2\pi/\hbar\sqrt{U_0 - \varepsilon_1} \approx 0$, und die Wellenfunktion (32.7) des Teilchens außerhalb des Potentialtopfes wird in relativ großen Abständen vom Topf von Null verschieden sein.

Nachdem wir das eindimensionale Problem gelöst haben, können wir auch für den dreidimensionalen Fall die Lösung leicht bekommen. Wir zeigen das am Beispiel eines rechteckigen Potentialtopfes, für den U_0 sehr groß ist. Die Energie wird dann durch drei Quantenzahlen bestimmt:

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2}\right), \quad n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \ldots. \tag{32.20}$$

Die zugehörige Wellenfunktion ist

$$\psi_{n_1 n_2 n_3} = \psi_{n_1}(x)\, \psi_{n_2}(y)\, \psi_{n_3}(z) \tag{32.21}$$

mit

$$\psi_{n_1}(x) = \begin{cases} \sqrt{\dfrac{2}{a}} \cos \dfrac{\pi n_1 x}{a}, & \text{für} \quad n_1 = 1, 3, 5, \ldots, \\ \sqrt{\dfrac{2}{a}} \sin \dfrac{\pi n_1 x}{a}, & \text{für} \quad n_1 = 2, 4, 6, \ldots. \end{cases}$$

Ähnlich sehen auch die Funktionen $\psi_{n_2}(y)$ und $\psi_{n_3}(z)$ aus.

Für $a \neq b \neq c$ gehört zu jedem Energiewert eine Wellenfunktion (32.21). Es gibt in diesem System mit anderen Worten keine entarteten Zustände. Dieses Ergebnis folgt unmittelbar aus den Symmetrieeigenschaften der potentiellen Energie. Die potentielle Energie bleibt bei 180°-Drehungen um eine beliebige Koordinatenachse und bei Spiegelungen $(x, y, z \rightarrow -x, -y, -z)$ invariant. Die Symmetrie des Feldes gehört folglich zur Abelschen Gruppe D_{2h}. In dieser Gruppe ist das Ergebnis zweier Symmetrietransformationen unabhängig von deren Reihenfolge. Alle irreduziblen Darstellungen dieser Gruppe sind eindimensional, und es gibt keine Entartung (s. § 20).

Für $a = b = c$ wird die Energie des Teilchens durch die Formel

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \tag{32.22}$$

gegeben. In diesem Falle hat das Feld die Symmetrie eines Würfels. Die zugehörige Symmetriegruppe O_h enthält eindimensionale, zweidimensionale und dreidimensionale irreduzible Darstellungen, deshalb können zweifach und dreifach entartete Energieniveaus vorkommen. Zum Beispiel gehört zu den drei Wellenfunktionen mit den Quantenzahlen $n_1 = 5$, $n_2 = 1$, $n_3 = 1$; $n_1 = 1$, $n_2 = 5$, $n_3 = 1$; $n_1 = 1$, $n_2 = 1$, $n_3 = 5$ dieselbe Energie $27/2\, \hbar^2\pi^2/\mu a^2$. Man kann sich aber leicht davon überzeugen, daß zu derselben Energie noch die Wellenfunktion mit den Quantenzahlen $n_1 = 3$, $n_2 = 3$, $n_3 = 3$ gehört. Diese zusätzliche Entartung entspringt dem besonderen Charakter der Ortsabhängigkeit der potentiellen Energie und nicht der Symmetrie des Feldes. Eine solche zusätzliche Entartung bezeichnet man als *zufällige Entartung*. Beim Studium der Bewegung eines Elektrons im Coulomb-Feld (§§ 38, 39) werden wir eine ähnliche zusätzliche Entartung in der Quantenzahl l antreffen, die das Coulomb-Feld unter allen anderen kugelsymmetrischen Feldern auszeichnet (s. a. § 37).

Jetzt wollen wir die eindimensionale Bewegung eines Teilchens mit einer Energie, die größer ist als die Tiefe des Potentialtopfes, behandeln, d. h. $\varepsilon > U_0$. In diesem Falle ist $\gamma^2 = \frac{2\mu}{\hbar} (U_0 - \varepsilon) < 0$, und γ ist imaginär. Die endlichen Lösungen außerhalb des Potentialtopfes werden daher nicht nur eine (wie im Falle $\varepsilon < U_0$), sondern zwei Konstanten enthalten. Die beiden homogenen Gleichungen, die sich aus den Anschlußbedingungen für ψ und $d\psi/dx$ ergeben, werden drei Unbekannte enthalten. Solche Gleichungen sind für beliebige Werte von k (oder von ε) lösbar, die Energie ist nicht gequantelt.

Die Energieniveaus sind zweifach entartet. Zu jedem Wert $\varepsilon > U_0$ gehören zwei Lösungen, die in großer Entfernung vom Potentialtopf durch Funktionen der Art

$$\psi_1 \sim \exp\left\{\frac{\mathrm{i}x}{\hbar}\sqrt{2\mu(\varepsilon - U_0)}\right\},$$

$$\psi_2 \sim \exp\left\{-\frac{\mathrm{i}x}{\hbar}\sqrt{2\mu(\varepsilon - U_0)}\right\}$$

dargestellt werden. Die Lösung der ersten Art beschreibt eine Bewegung des Teilchens in x-Richtung, die Lösung der zweiten Art eine entgegengesetzte Bewegung.

Bei der Behandlung eines Teilchens in einem rechteckigen Potentialtopf haben wir vereinbart, die Energie des Systems vom Boden des Potentialtopfes an zu zählen. Aus diesem Grunde sind alle Energiewerte positiv. In der Physik nimmt man aber häufig die potentielle Energie im Unendlichen als Nullpunkt der Energiezählung. Um zu dieser Zählung überzugehen, müssen wir von den oben gefundenen Energiewerten U_0 abziehen, dann ist

$$E' = E - U_0 = \begin{cases} < 0 \text{ für das diskrete Spektrum,} \\ > 0 \text{ für das kontinuierliche Spektrum.} \end{cases}$$

Wir wollen uns eingehender mit den Lösungen der eindimensionalen Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}[\varepsilon - U(x)]\,\psi = 0 \tag{32.23}$$

für die Zustände des kontinuierlichen Spektrums bei der Bewegung in einem Feld mit der potentiellen Energie

$$U(x) = \begin{cases} -U_0 & \text{für} \quad |x| \leqq b; \\ 0 & \text{für} \quad |x| > b \end{cases} \tag{32.24}$$

befassen. Bei einer solchen Zählung der potentiellen Energie gehört zu den Zuständen des kontinuierlichen Spektrums eine Energie $\varepsilon > 0$. In diesen Zuständen bewegt sich das Teilchen frei außerhalb des Potentialtopfes und kann sich beliebig weit davon entfernen.

Bewegt sich das Teilchen in x-Richtung, so wirkt bei Erreichen des Potentialtopfes eine Kraft darauf ein. Dabei wird das Teilchen entweder reflektiert, oder es „durchdringt" den Potentialtopf. Wir wollen die Wahrscheinlichkeiten für diese Prozesse berechnen. Wir erinnern uns, daß wir dieses Problem in § 26 mit der WKB-Methode für einen Potentialwall und einen Potentialtopf gelöst haben. Im Bereich I (für $x < -b$) ist die Lösung der Gleichung (32.23)

$$\psi_{\mathrm{I}} = A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_0x} + B\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_0x}$$

mit $\hbar k_0 = \sqrt{2\mu\varepsilon_0}$.

Die Funktionen $A\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_0x}$ und $B\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_0x}$ gehören zum einfallenden bzw. zum reflektierten Teilchen. Im Bereich III (für $x > b$) werden vom Topf weglaufende Wellen als Lösung genommen:

$$\psi_{\mathrm{III}} = C\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_0x}.$$

Im Bereich II (für $-b \leqq x \leqq b$) ist die Lösung von (32.23)

$$\psi_{\mathrm{II}} = \alpha\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} + \beta\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx} \quad \text{mit} \quad \hbar k = \sqrt{2\mu(\varepsilon + U_0)}. \tag{32.25}$$

Zur Berechnung des Durchlaßkoeffizienten $D = |C/A|^2$ und des Reflexionskoeffizienten $R = |B/A|^2$ muß man die Amplituden C und B durch A ausdrücken. Dazu setzen wir die Funktionen ψ_{III} und ψ_{II} und deren Ableitungen nach x an der Grenze $x = b$ einander gleich. Auf diese Weise ergeben sich die beiden Gleichungen

$$C e^{ik_0 b} = \alpha e^{ikb} + \beta e^{-ikb}; \quad \frac{k_0}{k} C e^{ik_0 b} = \alpha e^{ikb} - \beta e^{-ikb}.$$

Die Lösung dieser Gleichungen ist

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{C}{2}\left(1 + \frac{k_0}{k}\right) \exp\{i(k_0 - k)\, b\}, \\ \beta &= \frac{C}{2}\left(1 - \frac{k_0}{k}\right) \exp\{i(k_0 + k)\, b\}. \end{aligned}\right\} \tag{32.26}$$

Setzen wir ferner ψ_I und ψ_{II} und deren Ableitungen bei $x = -b$ einander gleich, so finden wir

$$A e^{-ik_0 b} + B e^{ik_0 b} = \alpha e^{-ikb} + \beta e^{ikb},$$

$$A e^{-ik_0 b} - B e^{ik_0 b} = \left(\frac{k}{k_0}\right) [\alpha e^{-ikb} - \beta e^{ikb}].$$

Diese Gleichungen lösen wir nach A und B auf und verwenden noch (32.26), so ergibt sich

$$A = \frac{C}{4} e^{ik_0 a}\left[\left(1 + \frac{k}{k_0}\right)\left(1 + \frac{k_0}{k}\right) e^{-ika} + \left(1 - \frac{k}{k_0}\right)\left(1 - \frac{k_0}{k}\right) e^{ika}\right],$$

$$B = \frac{C}{4}\left[\left(1 - \frac{k}{k_0}\right)\left(1 + \frac{k_0}{k}\right) e^{-ika} + \left(1 + \frac{k}{k_0}\right)\left(1 - \frac{k_0}{k}\right) e^{ika}\right],$$

wobei $a = 2b$ die Breite des Potentialtopfes ist. Demnach ist der Durchlaßkoeffizient

$$D = \left\{1 + \frac{1}{4}\left(\frac{k_0}{k} - \frac{k}{k_0}\right)^2 \sin^2(ka)\right\}^{-1}. \tag{32.27}$$

In gleicher Weise kann man den Reflexionskoeffizienten R berechnen und zeigen, daß $R = 1 - D$ ist.

Für $\sin(ka) \neq 0$ ist der Durchlaßkoeffizient von 1 verschieden, d. h., das Teilchen wird mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit am Potentialtopf reflektiert. Für

$$\sin(ka) = 0 \quad \text{oder} \quad ka = n\pi \tag{32.28}$$

mit einer ganzen Zahl n ist aber der Durchlaßkoeffizient $D = 1$ und $R = 0$.

Setzen wir den Wert für k aus (32.25) in (32.28) ein, dann finden wir die Energien ε_n, für die der Reflexionskoeffizient gleich Null ist:

$$\varepsilon_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2} n^2 - U_0 > 0; \tag{32.29}$$

n ist eine ganze Zahl.

Für positive Energien ε_n, die die Gleichung (32.29) erfüllen, ist der Durchlaßkoeffizient also $D = 1$. Diese Energiewerte bezeichnet man als *Resonanzenergien.* Da ε_n positiv sein muß, gehorchen die Quantenzahlen für die Resonanzenergien der Ungleichung

$$n^2 \geqq \frac{2a^2 \mu U_0}{\pi^2 \hbar^2}. \tag{32.30}$$

Nach (32.28) ist dafür $a = n\frac{\lambda}{2}$, d. h., es paßt eine ganze Zahl von Halbwellen in den Potentialtopf. Der Abstand zwischen benachbarten Resonanzenergien ergibt sich aus der Gleichung

$$\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2}(2n+1).$$

Die Formel (32.29) stimmt (unter Beachtung des Anfangspunktes der Energiezählung) mit den Ausdrücken (32.14) und (32.18) für die Energie der diskreten Zustände in einem tiefen Potentialtopf überein. Die Energieniveaus (32.29) werden manchmal als *virtuelle Energieniveaus* bezeichnet.

Nehmen wir an, k_n charakterisiere das virtuelle Niveau

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2\mu} - U_0, \tag{32.31}$$

für das $D = 1$ ist. Wir wollen die Größe δk so bestimmen, daß für $k = k_n + \delta k$ der Durchlaßkoeffizient $D = 1/2$ ist. Aus (32.27) folgt dafür die Gleichung

$$\left| \left(\frac{k_0}{k_n + \delta k} - \frac{k_n + \delta k}{k_0} \right) \sin[a(k_n + \delta k)] \right| = 2. \tag{32.32}$$

Unter Verwendung von (32.28) und der Ungleichung $\delta k \ll k_n$ kann man (32.32) in

$$|\sin(a\,\delta k)| \approx |a\,\delta k| \approx \frac{2k_0 k_n}{k_0^2 - k_n^2}$$

umformen. Aus (32.31) finden wir dann die Energieänderung

$$\delta\varepsilon_n \approx \frac{2\hbar^2 k_0 k_n^2}{\mu a |k_0^2 - k_n^2|} = \frac{2\frac{\hbar}{a} v_n}{\left| \frac{k_0}{k} - \frac{k}{k_0} \right|}, \quad v_n = \frac{\hbar k_n}{\mu}, \tag{32.33}$$

für die D auf 1/2 abfällt. Die Größe $\delta\varepsilon_n$, die durch die Gleichung (32.33) gegeben wird, kann man die *Halbwertsbreite des virtuellen Niveaus* nennen.

Jetzt wollen wir annehmen, daß ein Teilchen mit der Energie $\varepsilon = \hbar^2 k_0^2/2\mu < U_0$ den Potentialwall

$$U(x) = \begin{cases} U_0, & \text{für} \quad b \geqq |x|, \quad 2b = a; \\ 0, & \text{für} \quad b < |x| \end{cases}$$

durchdringt. Innerhalb des Potentialwalls ist die Lösung der Gleichung (32.23)

$$\psi_n = \alpha e^{\gamma x} + \beta e^{-\gamma x} \quad \text{mit} \quad \hbar\gamma = \sqrt{2\mu(U_0 - \varepsilon)}.$$

Außerhalb des Potentialwalls stimmen die Lösungen ψ_{II} und ψ_{III} mit den entsprechenden Lösungen für den rechteckigen Potentialtopf überein. Man kann folglich den Durchlaßkoeffizienten einer Potentialbarriere aus (32.27) erhalten, indem man formal $k \to -i\gamma$ setzt. Unter Beachtung von

$$\sin(iz) = \frac{e^{-z} - e^{z}}{2i}.$$

bekommen wir dann

$$D = \left\{1 + \frac{1}{16}\left(\frac{k_0}{\gamma} + \frac{\gamma}{k_0}\right)^2 [e^{2\gamma a} + e^{-2\gamma a} - 2]\right\}^{-1}.$$

Gewöhnlich ist die Ungleichung $2a\gamma \gg 1$ erfüllt, daher ist

$$D \approx 16\left(\frac{\gamma k_0}{k_0^2 + \gamma^2}\right)^2 \exp\left\{-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2\mu(U_0 - \varepsilon)}\right\}.$$

Fliegt das Teilchen über die Barriere hinweg, dann wird D wiederum durch die Formel (32.27) gegeben, man muß jetzt $k = 1/\hbar\,\sqrt{2\mu(\varepsilon - U_0)}$ setzen.

Zum Schluß dieses Paragraphen wollen wir die Lösung der eindimensionalen Gleichung

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}[E - U(x)]\,\psi = 0 \qquad (32.34)$$

für den asymmetrischen Potentialtopf

$$U(x) = \begin{cases} U_0 & \text{für} \quad x < 0, \\ 0 & \text{für} \quad 0 \leqq x \leqq a, \\ U_1 & \text{für} \quad x > a \end{cases}$$

untersuchen. Es seien $E < U_0$ und $E < U_1$. Mit den Bezeichnungen

$$k = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}, \quad \gamma = \sqrt{\frac{2\mu U_0}{\hbar^2} - k^2}, \quad \gamma_1 = \sqrt{\frac{2\mu U_1}{\hbar^2} - k^2}$$

können wir dann die allgemeinen Lösungen der Gleichung (32.34) in den drei Bereichen (mit konstanter potentieller Energie) in der Gestalt

$$\psi(x) = \begin{cases} A_0 e^{-\gamma x} + B_0 e^{\gamma x} & (x < 0), \\ A \sin(kx + \delta) & (0 \leqq x \leqq a), \\ A_1 e^{-\gamma_1 x} + B_1 e^{\gamma_1 x} & (x > a) \end{cases}$$

schreiben. Damit die Funktion $\psi(x)$ für $x \to \pm\infty$ endlich bleibt, muß $A_0 = B_1 = 0$ gesetzt werden. Wenn wir uns nur für die möglichen Energiewerte interessieren, brauchen wir statt der Stetigkeit von $\psi(x)$ und $d\psi/dx$ bei $x = 0$ und a nur die Stetigkeit der logarithmischen Ableitung $1/\psi\, d\psi/dx$ an denselben Stellen zu fordern. Auf diese Weise erhalten wir die beiden Gleichungen

$$\gamma = k \operatorname{ctg}\delta, \quad \gamma_1 = -k \operatorname{ctg}(ka + \delta).$$

Durch Einsetzen der Werte für γ und γ_1 können wir diese Gleichungen umformen in

$$\frac{k\hbar}{\sqrt{2\mu U_0}} = \sin\delta, \quad \frac{k\hbar}{\sqrt{2\mu U_1}} = -\sin(ka+\delta).$$

Wir eliminieren δ und bekommen eine transzendente Gleichung für die Werte von k

$$ka = n\pi - \arcsin\frac{k\hbar}{\sqrt{2\mu U_0}} - \arcsin\frac{k\hbar}{\sqrt{2\mu U_1}}; \tag{32.35}$$

$n = 1, 2, 3, \ldots$ numeriert die möglichen k-Werte in der Reihenfolge ihrer Zunahme. Die Werte für den arcsin werden im Intervall $0, \pi/2$ genommen. Die k-Werte können in folgendem Intervall liegen:

$$0 < k < \sqrt{\frac{2\mu U_0}{\hbar^2}}.$$

Ein Teilchen in dem Potentialkopf hat n diskrete Energieniveaus, wenn der Wert von ak für $k = \sqrt{2\mu U_0}/\hbar$ größer als die rechte Seite der Gleichung (32.35) ist, d. h., wenn die Bedingung

$$\frac{a}{\hbar}\sqrt{2\mu U_0} > \pi\left(n - \frac{1}{2}\right) - \arcsin\sqrt{\frac{U_0}{U_1}} \tag{32.36}$$

erfüllt ist. Speziell erhalten wir für $n = 1$ aus (32.36) die Bedingung dafür, daß wenigstens ein Niveau in dem Topf vorhanden ist. Für $U_0 \neq U_1$ sind immer so kleine Werte für $a\sqrt{U_0}$ möglich, daß es in dem Potentialtopf nicht ein einziges erlaubtes Energieniveau gibt. Nach der klassischen Mechanik kann sich ein Teilchen in einem beliebigen Potentialtopf bewegen, wenn nur seine Energie genügend klein ist. Für $U_0 = U_1$ geht die Bedingung (32.36) in die oben behandelte Bedingung (32.18) über, die für $n = 1$ immer erfüllt ist. Dieser Schluß gilt für alle eindimensionalen Probleme. Wenn die asymptotischen Werte $U(\infty) = U(-\infty)$ sind und sich dazwischen ein Minimum befindet, dann gibt es mindestens einen gebundenen Zustand. Für $U(\infty) \neq U(-\infty)$ braucht es auch keinen gebundenen Zustand zu geben. Im zwei- oder dreidimensionalen Fall braucht es auch für $U(\infty) = U(-\infty)$ in flachen, schmalen Potentialtöpfen keine gebundenen Zustände zu geben — das Teilchen wird vom Potentialtopf „nicht eingefangen", und die Bewegung verläuft bis ins Unendliche.

Tatsächlich wird die Energie eines Teilchens in einem dreidimensionalen Potentialtopf der Tiefe U_0 und der Breite a durch die Formel $E = \frac{\hbar^2}{2\mu}\sum k_{n_i}^2$ gegeben, wobei die k_{n_i} die Wurzeln der Gleichung

$$ka = n_i\pi - 2\arcsin\frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu U_0}}, \quad n_i = 1, 2, 3, \ldots$$

sind. Mit abnehmendem Wert von $a\sqrt{U_0}$ strebt die kleinste Wurzel $k_i \to \sqrt{2\mu U_0}/\hbar$, deshalb geht $E \to 3U_0 > U_0$. Für $E > U_0$ ist die Energie nicht gequantelt, und das Teilchen kann sich bis ins Unendliche entfernen.

§ 33. Der harmonische Oszillator

Die potentielle Energie vieler physikalischer Systeme hat in einem gewissen Raumpunkt ein Minimum. Die Entwicklung der potentiellen Energie in eine Potenzreihe ist an dieser Stelle

$$U = U(0) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right)_0 x^2 + \cdots, \tag{33.1}$$

wenn x die Abweichung aus der Gleichgewichtslage ist, die aus der Bedingung $(\partial U/\partial x)_0 = 0$ bestimmt wird. Führt ein Teilchen mit der Masse μ kleine Schwingungen um die Gleichgewichtslage aus, dann braucht man in der Reihe (33.1) nur die ersten beiden Glieder mitzunehmen. Als Nullpunkt der Energiezählung wählen wir $U(0)$. Die klassische Hamilton-Funktion kann dann in der Gestalt

$$H_{\text{kl}} = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{k}{2} x^2 \tag{33.2}$$

geschrieben werden; $k = (\partial^2 U/\partial x^2)_0$. Ferner wollen wir annehmen, daß die potentielle Energie in (33.2) ihre Gestalt auch für große x-Werte nicht ändert (Idealisierung eines realen Systems).

Die klassische Bewegungsgleichung für ein Teilchen, das durch die Hamilton-Funktion (33.2) beschrieben wird, hat die einfache Gestalt

$$x(t) = A \cos(\omega t + \beta) \quad \text{mit} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \tag{33.3}$$

In diesem Falle sagt man, das Teilchen führe eine harmonische Schwingung um die Ruhelage aus, die entsprechenden Systeme bezeichnet man als *harmonische Oszillatoren*. Die Atom- und Molekülschwingungen in festen Körpern, die Oberflächenschwingungen sphärischer Atomkerne u. a. gehören zu dieser Art von Bewegungen.

Aus (33.2) und (33.3) folgt für die Energie der klassischen Schwingungen eines harmonischen Oszillators der Ausdruck

$$E = \frac{1}{2} \mu A^2 \omega^2 = \mu \omega^2 \langle x^2 \rangle_{\text{kl}}, \tag{33.4}$$

d. h., sie hängt vom Quadrat der Schwingungsamplitude A oder vom Mittelwert des Quadrates der Auslenkung ab:

$$\langle x^2 \rangle_{\text{kl}} \equiv A^2 \overline{\cos^2(\omega t + \beta)} = \frac{A^2}{2}.$$

Wir wollen die stationären Zustände eines harmonischen Oszillators mit den Methoden der Quantenmechanik berechnen. In (33.2) ersetzen wir die klassischen Größen durch die entsprechenden Operatoren in der Ortsdarstellung und erhalten die Schrödinger-Gleichung

$$\left\{\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} - \frac{\omega^2 \mu^2 x^2}{\hbar^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2}\right\} \psi(x) = 0.$$

In dieser Gleichung gehen wir zu den dimensionslosen Variablen

$$\xi = x \sqrt{\frac{\mu \omega}{\hbar}}, \quad \varepsilon = \frac{2E}{\hbar \omega} \tag{33.5}$$

über und bekommen eine Gleichung zweiter Ordnung

$$\left(\frac{d^2}{d\xi^2} - \xi^2 + \varepsilon\right) \psi(\xi) = 0 . \tag{33.6}$$

Wir wollen das Verhalten der Wellenfunktion $\psi(\xi)$ für große ξ untersuchen. ε vernachlässigen wir gegenüber ξ^2 und haben

$$\left(\frac{d^2}{d\xi^2} - \xi^2\right) \psi(\xi) = 0 \quad \text{für} \quad |\xi| \to \infty .$$

Für $|\xi| \to \infty$ kann also die Wellenfunktion die Gestalt $\psi(\xi) = \exp(\pm \xi^2/2)$ haben. Da die Wellenfunktion für $|\xi| \to \infty$ endlich bleiben muß, darf man nur diejenige Lösung zulassen, die exponentiell abnimmt. Man kann die Lösung von (33.6) demnach als

$$\psi(\xi) = v(\xi)\, e^{-\frac{\xi^2}{2}} \tag{33.7}$$

ansetzen. Diesen Ausdruck setzen wir in (33.6) ein und erhalten für die Funktion $v(\xi)$ die Gleichung

$$v'' - 2\xi v' + (\varepsilon - 1) v = 0 . \tag{33.8}$$

Der Strich bedeutet die Ableitung nach ξ. Damit (33.7) endlich bleibt, muß die Lösung für v ein Polynom endlichen Grades in ξ sein. Solche Lösungen der Gleichung (33.8) existieren tatsächlich für

$$\varepsilon - 1 = 2n, \quad n = 0, 1, 2, \ldots . \tag{33.9}$$

Zu jedem Wert von n in (33.9) gehört ein Polynom n-ten Grades, das als hermitesches Polynom bezeichnet wird,

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} . \tag{33.10}$$

Die Lösung der Gleichung (33.8) in Form eines Polynoms endlichen Grades ist also bis auf einen konstanten Normierungsfaktor N_n

$$v_n(\xi) = N_n H_n(\xi) . \tag{33.11}$$

Diesen Ausdruck setzen wir in (33.7) ein und finden für die Wellenfunktionen der stationären Zustände eines harmonischen Oszillators

$$\psi_n(\xi) = N_n e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi), \quad N_n = \left[\sqrt{\pi}\, n!\, 2^n\right]^{-\frac{1}{2}} . \tag{33.12}$$

Diese Funktionen sind nach der Vorschrift

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n \psi_m \, d\xi = \delta_{nm} \tag{33.12a}$$

normiert. Zu jedem Zustand, der durch die Wellenfunktion (33.12) beschrieben wird, gehört nach (33.9) ein Wert $\varepsilon_n = 2n + 1$ (keine Entartung). Unter Beachtung von (33.5) finden wir für die Energie des harmonischen Oszillators

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right). \tag{33.13}$$

Die Energie des Grundzustandes $E_0 = \hbar\omega/2$ wird als *Nullpunktsenergie* bezeichnet. Da die potentielle Energie des Oszillators gegenüber Spiegelungen invariant ist, müssen sich die stationären Zustände in gerade und ungerade Zustände unterteilen. Alle Zustände mit geradzahligem n gehören zu den geraden Zuständen; alle Zustände mit ungeradzahligem n sind ungerade, und ihre Wellenfunktionen wechseln bei der Transformation $x \to -x$ ihr Vorzeichen. Davon kann man sich leicht überzeugen, indem man sich die ersten hermiteschen Polynome explizit aufschreibt

$$\mathrm{H}_0(\xi) = 1, \quad \mathrm{H}_1(\xi) = 2\xi, \quad \mathrm{H}_2(\xi) = 4\xi^2 - 2, \quad \mathrm{H}_3 = 8\xi^3 - 12\xi.$$

Im allgemeinen werden die Geradheitseigenschaften durch die Gleichung (33.10) bestimmt. Für die hermiteschen Polynome gelten die einfachen Rekursionsformeln

$$\xi \mathrm{H}_n(\xi) = n\mathrm{H}_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2}\mathrm{H}_{n+1}(\xi), \tag{33.14}$$

$$\frac{\mathrm{dH}_n}{\mathrm{d}\xi} = 2n\mathrm{H}_{n-1}(\xi), \tag{33.15}$$

die bei den Rechnungen nützlich sind.

Berechnen wir zum Beispiel die mittlere quadratische Abweichung vom Mittelwert ξ im Zustand $\psi_n(\xi)$. Der Mittelwert ist

$$\langle\xi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^2(\xi)\, \xi\, \mathrm{d}\xi = 0,$$

weil im Integranden eine ungerade Funktion von ξ steht. Daher haben wir

$$\langle\Delta\xi^2\rangle_n = \langle\xi^2\rangle_n = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n \xi^2 \psi_n \mathrm{d}\xi. \tag{33.16}$$

Mit Hilfe von (33.12) und (33.14) finden wir

$$\xi\psi_n = \sqrt{\frac{n}{2}}\,\psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\,\psi_{n+1}. \tag{33.17}$$

Diese Beziehung wenden wir noch einmal an:

$$\xi^2\psi_n(\xi) = \frac{1}{2}\sqrt{n(n-1)}\,\psi_{n-2} + \left(n + \frac{1}{2}\right)\psi_n + \frac{1}{2}\sqrt{(n+1)(n+2)}\,\psi_{n+2}. \tag{33.18}$$

(33.18) setzen wir in (33.16) ein und beachten, daß die Funktionen (33.12a) orthonormiert sind; so erhalten wir

$$\langle \xi^2 \rangle_n = n + \frac{1}{2} \quad \text{oder} \quad \langle x^2 \rangle_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar}{\mu\omega}. \tag{33.19}$$

Beim Aufschreiben der letzten Gleichung haben wir (33.5) benutzt. Aus (33.19) folgt für den Mittelwert des Quadrates der Amplitude der Nullpunktsschwankungen der Ausdruck

$$\langle x^2 \rangle_0 = \frac{\hbar}{2\mu\omega}.$$

Mit Hilfe von (33.19) kann man die Formel (33.13) in die Gestalt

$$E_n = \mu\omega^2 \langle x^2 \rangle_n \tag{33.20}$$

bringen. Aus dem Vergleich von (33.20) mit (33.4) erkennen wir, daß die Energie in der klassischen und in der Quantentheorie in gleicher Weise durch die mittlere quadratische Auslenkung aus der Ruhelage ausgedrückt wird.

Unter Benutzung von (33.17) und unter Beachtung der Orthonormiertheit der Funktionen ψ_n kann man leicht die Matrixelemente für den Ortsoperator berechnen

$$\langle \psi_m | \boldsymbol{x} | \psi_n \rangle = \langle \psi_m | \xi | \psi_n \rangle \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}} = \begin{cases} \left[\dfrac{\hbar}{\mu\omega} \dfrac{n}{2}\right]^{\frac{1}{2}} \delta_{m,\, n-1}, \\ \left[\dfrac{\hbar(n+1)}{2\mu\omega}\right]^{\frac{1}{2}} \delta_{m,\, n+1}. \end{cases} \tag{33.21}$$

Durch Ableitung der Funktion ψ_n nach ξ und mit Hilfe von (33.15) finden wir

$$\frac{\partial \psi_n}{\partial \xi} = 2 \sqrt{\frac{n}{2}}\, \psi_{n-1} - \xi \psi_n \tag{33.22}$$

oder

$$\frac{\partial \psi_n}{\partial \xi} = \sqrt{\frac{n}{2}}\, \psi_{n-1} - \sqrt{\frac{n+1}{2}}\, \psi_{n+1}.$$

Aus der Beziehung (33.22) folgen mit (33.17) die beiden nützlichen Relationen

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{\partial}{\partial \xi}\right) \psi_n &= \sqrt{n}\, \psi_{n-1}, \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{\partial}{\partial \xi}\right) \psi_n &= \sqrt{n+1}\, \psi_{n+1}. \end{aligned}\right\} \tag{33.23}$$

Ferner führen wir den Operator $\boldsymbol{p}_\xi = -\mathrm{i} \dfrac{\partial}{\partial \xi}$ ein; auf Grund von (33.5) hängt dieser mit dem Impulsoperator $\boldsymbol{p}_x = -\mathrm{i}\hbar \dfrac{\partial}{\partial x}$ über die Beziehung

$$\boldsymbol{p}_x = \sqrt{\mu \hbar \omega}\, \boldsymbol{p}_\xi \tag{33.24}$$

zusammen.

Damit kann man die Beziehungen (33.23) in der Form

$$\boldsymbol{a}\psi_n = \sqrt{n}\,\psi_{n-1}, \quad \boldsymbol{a}^\dagger\psi_n = \sqrt{n+1}\,\psi_{n+1} \tag{33.25}$$

schreiben, wobei die Operatoren durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{a} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi + \frac{\partial}{\partial\xi}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi + \mathrm{i}\boldsymbol{p}_\xi), \\ \boldsymbol{a}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi - \frac{\partial}{\partial\xi}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi - \mathrm{i}\boldsymbol{p}_\xi) \end{aligned}\right\} \tag{33.26}$$

definiert sind. Mit Hilfe von (33.25) kann man durch wiederholte Anwendung des Operators $\boldsymbol{a}^\dagger$ die Wellenfunktion des n-ten Zustandes aus der Wellenfunktion des nullten Zustandes erzeugen:

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\boldsymbol{a}^\dagger)^n\psi_0. \tag{33.27}$$

Die Wellenfunktion ψ_0 kann bis auf einen Normierungsfaktor aus der Bedingung $\boldsymbol{a}\,\psi_0 = 0$ erhalten werden, die aus (33.25) folgt. Setzen wir die explizite Form des Operators $\boldsymbol{a}$ in der Ortsdarstellung (33.26) ein, so bekommen wir die Differentialgleichung

$$\left(\xi + \frac{\partial}{\partial\xi}\right)\psi_0(\xi) = 0$$

für die Funktion $\psi_0(\xi)$ in der Ortsdarstellung. Die Lösung dieser Gleichung hat die einfache Gestalt

$$\psi_0(\xi) = N_0 \mathrm{e}^{-\frac{\xi^2}{2}}.$$

Unter Verwendung von (33.26) kann man sich leicht davon überzeugen, daß die Operatoren $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{a}^\dagger$ den Vertauschungsrelationen

$$[\boldsymbol{a}, \boldsymbol{a}^\dagger] = 1 \tag{33.28}$$

gehorchen. Durch wiederholte Anwendung von (33.25) lassen sich die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{a}\boldsymbol{a}^\dagger\psi_n &= (n+1)\,\psi_n, \\ \boldsymbol{a}^\dagger\boldsymbol{a}\psi_n &= n\psi_n \end{aligned}\right\} \tag{33.29}$$

beweisen, aus denen ebenfalls (33.28) folgt.

Aus (33.29) finden wir, daß die Eigenwerte der Operatorprodukte $\boldsymbol{a}^\dagger\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{a}\boldsymbol{a}^\dagger$ n bzw. $n+1$ sind. Folglich sind die Matrizen dieser Operatoren in ihrer eigenen Darstellung diagonal

$$(\boldsymbol{a}\boldsymbol{a}^\dagger)_{mn} = (n+1)\,\delta_{mn}, \quad (\boldsymbol{a}^\dagger\boldsymbol{a})_{mn} = n\,\delta_{mn}. \tag{33.30}$$

Benutzt man (33.30), so kann man leicht die Eigenwerte des Hamilton-Operators berechnen, der sich aus (33.2) beim Übergang zu den Operatoren $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{a}^\dagger$ ergibt. Unter Beachtung von (33.5) und (33.24) finden wir tatsächlich

$$\boldsymbol{H} = \frac{\hbar\,\omega}{2}\,(\xi^2 + \boldsymbol{p}_\xi^2). \tag{33.31}$$

Andererseits haben wir nach der Definition der Operatoren (33.26)

$$\boldsymbol{a}^\dagger\boldsymbol{a} + \boldsymbol{a}\boldsymbol{a}^\dagger = \xi^2 + \boldsymbol{p}_\xi^2.$$

Es ist also

$$\boldsymbol{H}_{mn} = \frac{\hbar\,\omega}{2}\,(\xi^2 + \boldsymbol{p}_\xi^2)_{mn} = \frac{\hbar\,\omega}{2}\,(\boldsymbol{a}^\dagger\boldsymbol{a} + \boldsymbol{a}\boldsymbol{a}^\dagger)_{mn} = \hbar\,\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\delta_{mn} = E_n\,\delta_{mn}$$

oder

$$E_n = \hbar\,\omega\left(n + \frac{1}{2}\right).$$

VI. BEWEGUNG EINES TEILCHENS IN EINEM ZENTRALFELD

§ 34. Allgemeine Eigenschaften der Bewegung eines Teilchens in einem kugelsymmetrischen Feld

Die stationären Zustände eines Teilchens in einem kugelsymmetrischen Feld ergeben sich aus der Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator

$$\boldsymbol{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(r), \tag{34.1}$$

wobei $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ der Abstand vom Kraftzentrum ist. Unter Ausnutzung der Symmetrie des Feldes sucht man die Lösung der Schrödinger-Gleichung in Kugelkoordinaten. Mit den Ergebnissen von § 21 können wir

$$\boldsymbol{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\hbar^2 \Lambda}{2\mu r^2} + U(r) \tag{34.2}$$

schreiben, worin der Operator Λ durch (21.6) definiert ist.

Aus (34.2) folgt, daß der Operator für das Quadrat des Drehimpulses

$$\boldsymbol{L}^2 = -\hbar^2\Lambda \tag{34.3}$$

und der Operator für die Projektion des Drehimpulses auf eine beliebig gerichtete z-Achse

$$\boldsymbol{L}_z = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{34.4}$$

mit $\boldsymbol{H}$ vertauschbar sind. Die durch den Hamilton-Operator (34.2) beschriebenen Systeme haben folglich stationäre Zustände mit bestimmter Energie, bestimmtem Quadrat des Drehimpulses und bestimmter Projektion des Drehimpulses. Die Wellenfunktionen dieser Zustände sind gleichzeitig Eigenfunktionen aller drei oben aufgezählten Operatoren. Die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktionen der stationären Zustände wird durch den Faktor $\exp\left(-\frac{\mathrm{i}E}{\hbar}t\right)$ gegeben, wenn E die Energie des Systems ist. Wir werden uns daher im folgenden nur für die Abhängigkeit der Wellenfunktionen von r, θ und φ interessieren.

Die Abhängigkeit der Wellenfunktionen von den Winkeln θ und φ wird durch die Werte von L^2 und L_z vollständig bestimmt, da diese Funktionen mit den Eigenfunktionen Y_{lm} der Operatoren $\mathfrak{L}^2$ und $\boldsymbol{L}_z$ zu den Eigenwerten (s. § 8)

$$\mathfrak{L}^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \ldots \tag{34.5}$$

$$L_z = \hbar m, \quad m = 0, \quad \pm 1, \ldots \tag{34.6}$$

übereinstimmen müssen. Die Quantenzahl l heißt *Nebenquantenzahl*, die Quantenzahl m *magnetische Quantenzahl.*

Die Wellenfunktion für die stationären Zustände eines Teilchens mit bestimmten Werten von L^2 und L_z in einem beliebigen kugelsymmetrischen Feld kann somit in der Form

$$\psi_{E,l,m}(r, \theta, \varphi) = f_{El}(r) \, Y_{lm}(\theta\varphi) \tag{34.7}$$

geschrieben werden. $f_{El}(r)$ ist dabei die radiale Wellenfunktion, die von der Energie E, dem Wert von $\mathfrak{L}^2$ (oder l) und der potentiellen Energie $U(r)$ abhängt. Da es in einem kugelsymmetrischen Feld keine ausgezeichneten Raumrichtungen gibt, kann die radiale Funktion $f(r)$ nicht von der Quantenzahl m abhängen.

Wir setzen (34.7) in die Schrödinger-Gleichung mit dem Operator (34.2) ein und finden für die Funktion $R(r) = rf(r)$ die Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2R}{\mathrm{d}r^2} + \left[U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right] R = ER \tag{34.8}$$

zur Bestimmung der Energie des Systems. Für $r = 0$ muß die Funktion $f(r)$ endlich sein, daher muß die Funktion $R(r)$ für $r = 0$ verschwinden.

Jeder stationäre Zustand mit einem bestimmten Wert von l wird $2l + 1$fach entartet sein, weil es $2l + 1$ m-Werte gibt. Für die Zustände zu den verschiedenen Werten $l = 0, 1, 2, \ldots$ ist die Bezeichnung durch kleine lateinische Buchstaben s, p, d, f, g und weiter in der normalen Reihenfolge des lateinischen Alphabets gebräuchlich. So heißen zum Beispiel die Zustände mit dem Bahndrehimpuls Null ($l = 0$) s-Zustände, die Zustände mit $l = 1$ p-Zustände usw.

Der Hamilton-Operator (34.2) ist mit dem Operator für eine räumliche Spiegelung $\boldsymbol{P}$ (s. § 19) vertauschbar; $\boldsymbol{P}$ hat die Eigenwerte ± 1. Man kann die stationären Zustände der betrachteten Systeme in diesem Zusammenhang in Zustände mit positiver und mit negativer Parität unterteilen. Bei einer Spiegelung ändert sich die Koordinate r nicht, die Winkel transformieren sich nach dem Gesetz $\theta \to \pi - \theta$, $\varphi \to \varphi + \pi$, deshalb ist

$$\boldsymbol{P} Y_{lm}(\theta\varphi) = Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi). \tag{34.9}$$

Aus dieser Gleichung folgt, daß die Kugelfunktionen Eigenfunktionen des Spiegelungsoperators sind. Alle Zustände mit geradzahligem l haben positive Parität, Zustände mit ungeradem l haben negative Parität.

Die Energieeigenwerte und die radialen Wellenfunktionen werden durch die potentielle Energie $U(r)$ bestimmt. In den folgenden Paragraphen werden wir Systeme mit konkreten Ausdrücken für $U(r)$ behandeln. Jetzt untersuchen wir einige allgemeine Eigenschaften der Lösungen der Gleichung (34.8). Falls die potentielle Energie $U(r)$ überall positiv ist und nur für $r \to \infty$ verschwindet, ist die mittlere Energie des Teilchens in allen Zuständen positiv; denn der Mittelwert ist $\langle U \rangle > 0$, und der Mittelwert der kinetischen Energie ist immer positiv. In diesem Falle kann sich das Teilchen vom Zentrum bis ins Unendliche entfernen, wo es sich frei bewegt (die potentielle Energie ist Null) und seine Energie nicht gequantelt ist (s. § 39).

Für $U(r) < 0$ und $U(\infty) = 0$ ist eine Bewegung in einem endlichen Volumen mit diskreten Energiewerten $E < 0$ möglich. In diesem Falle ist $R(\infty) = 0$ und

$$-\int_0^\infty R \frac{\mathrm{d}^2 R}{\mathrm{d}r^2} \,\mathrm{d}r = \int_0^\infty \left(\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)^2 \mathrm{d}r. \tag{34.10}$$

Wir multiplizieren beide Seiten der Gleichung (34.8) mit R und integrieren über r. Unter Verwendung der Gleichung (34.10) finden wir so den Mittelwert der Energie im Zustand R

$$\langle E\rangle = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int \left\{\left(\frac{\partial R}{\partial r}\right)^2 + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} U(r)\right] R^2\right\} \mathrm{d}r. \tag{34.11}$$

R sei nur in einem kleinen Bereich $r < a$ von Null verschieden. Dabei sei $U(r) = -\frac{A}{r^n}$ mit positiven Größen A und n. Man kann nun $\mathrm{d}R/\mathrm{d}a \sim R/a$ setzen und (34.11) durch den Näherungsausdruck

$$\langle E\rangle \sim \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1 + l(l+1)}{a^2} - \frac{2\mu A}{\hbar^2 a^n}\right] \tag{34.12}$$

ersetzen. Aus dieser Gleichung folgt: Für $n > 2$ wird das Minimum der Energie beim „Sturz" des Teilchens in das Zentrum (für $a = 0$) angenommen. Für $n < 2$ gehört zum Minimum der mittleren Energie ein endlicher Wert a, d. h., das Teilchen „stürzt" nicht in das Zentrum. In diesem Falle beginnt das diskrete Energiespektrum der stationären Zustände mit einem bestimmten endlichen negativen Wert. Der kleinste Energiewert gehört dabei zu den s-Zuständen ($l = 0$). In der klassischen Mechanik kann ein Teilchen bei einem beliebigen Wert $n > 0$ in das Zentrum „stürzen".

§ 35. Freie Bewegung mit einem bestimmten Wert des Bahndrehimpulses

Der einfachste Fall der Gleichung (34.8) ist die Gleichung für die freie Bewegung ($U = 0$) eines Teilchens mit einem bestimmten Wert des Bahndrehimpulses, d. h. die Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\mathrm{d}^2 R(r)}{\mathrm{d}r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} R(r) = E R(r). \tag{35.1}$$

Bei einer freien Bewegung kann die Energie nur positiv sein. Wir multiplizieren (35.1) mit $2\mu/\hbar^2$, führen

$$k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2} \geqq 0 \tag{35.2}$$

ein und erhalten

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2\right] R_l(r) = 0. \tag{35.3}$$

Behandeln wir zunächst den Spezialfall von s-Zuständen, die durch die Gleichung

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2\right] R_0(r) = 0 \tag{35.4}$$

beschrieben werden. Die allgemeine Lösung der Gleichung (35.4) kann man in der Form

$$R_0(r) = A \sin kr + B \cos kr$$

schreiben. Unter Beachtung der Randbedingung $R_0(0) = 0$ haben wir

$$R_0(r) = A \sin kr.$$

Die Lösung von (35.4) ist für beliebiges k möglich. Die gesamte radiale Funktion, normiert nach der Vorschrift

$$\int_0^\infty f_{k'}(r)\, f_k(r)\, r^2\, dr = \delta(k' - k),$$

ist (s. Anhang A)

$$f(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, \frac{\sin kr}{r}. \tag{35.4a}$$

Bei der Untersuchung des allgemeinen Falles einschließlich $l \neq 0$ ist es bequemer, in (35.3) die vollständige Wellenfunktion $f(r) = \frac{1}{r} R(r)$ zu verwenden. Dann ist

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} + \left(k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)\right] f(r) = 0. \tag{35.5}$$

Durch Übergang zu der dimensionslosen Variablen

$$\xi = kr \tag{35.6}$$

haben wir

$$\left[\frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi}\frac{d}{d\xi} + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\xi^2}\right)\right] f(\xi) = 0. \tag{35.7}$$

Die Differentialgleichung (35.7) ist eine Gleichung zweiter Ordnung. Sie hat zwei unabhängige Lösungen, die durch die Bessel-Funktionen mit halbzahligem Index ausgedrückt werden (s. Anhang D)

$$j_l(\xi) = \sqrt{\frac{\pi}{2\xi}}\, J_{l+\frac{1}{2}}(\xi), \tag{35.8}$$

$$\eta_l(\xi) = \sqrt{\frac{\pi}{2\xi}}\, J_{-l-\frac{1}{2}}(\xi)\,(-1)^{l+1}. \tag{35.9}$$

Die Funktion $j_l(\xi)$ in (35.8) heißt *sphärische Bessel-Funktion.* Die expliziten Ausdrücke für die ersten drei Funktionen j_l lauten

$$j_0 = \frac{\sin \xi}{\xi}, \qquad j_1 = \frac{\sin \xi}{\xi^2} - \frac{\cos \xi}{\xi}, \qquad j_2 = \left(\frac{3}{\xi^3} - \frac{1}{\xi}\right) \sin \xi - \frac{3}{\xi^2} \cos \xi.$$

Die asymptotischen Ausdrücke für die sphärischen Bessel-Funktionen für kleine und für große ξ sind

$$j_l(\xi) = \begin{cases} \dfrac{\xi^l}{1\cdot 3\cdot 5 \ldots (2l+1)}, & \xi \ll l, \\[2ex] \dfrac{1}{\xi}\cos\left[\xi - \dfrac{\pi}{2}(l+1)\right], & \xi \gg l. \end{cases} \tag{35.10}$$

Die Funktion $\eta_l(\xi)$ wird als *sphärische Neumannsche Funktion* bezeichnet. Explizit lauten die ersten drei Funktionen $\eta_l(\xi)$

$$\eta_0 = -\frac{\cos\xi}{\xi}, \qquad \eta_1 = -\frac{\cos\xi}{\xi^2} - \frac{\sin\xi}{\xi},$$

$$\eta_2 = -\left(\frac{3}{\xi^3} - \frac{1}{\xi}\right)\cos\xi - \frac{3}{\xi^2}\sin\xi.$$

Das asymptotische Verhalten von η_l wird bestimmt durch

$$\eta_l(\xi) = \begin{cases} -\dfrac{1\cdot 3\cdot 5 \ldots (2l-1)}{\xi^{l+1}} & \text{für} \quad \xi \ll l, \\[2ex] \dfrac{1}{\xi}\sin\left[\xi - \dfrac{\pi}{2}(l+1)\right] & \text{für} \quad \xi \gg l. \end{cases} \tag{35.11}$$

Die allgemeine Lösung der Gleichung (35.7) zu einer bestimmten Energie ($E = \hbar^2 k^2/2\mu$) und einem bestimmten Drehimpuls ist

$$f_l(r) = A j_l(kr) + B\eta_l(kr).$$

Die gesamte Wellenfunktion für diesen Zustand hat die Gestalt

$$\psi_{klm} = [A j_l(kr) + B\eta_l(kr)]\, Y_{lm}(\theta, \varphi). \tag{35.12}$$

Die beiden willkürlichen Konstanten A und B in (35.12) werden aus den Randbedingungen und durch die Normierung der Funktion bestimmt. Kann die Bewegung im ganzen Raum einschließlich $r = 0$ erfolgen, so folgt $B = 0$, weil die Wellenfunktion für $r = 0$ endlich sein muß. In diesem Falle haben wir

$$\psi_{klm} = A j_l(kr)\, Y_{lm}(\theta\varphi). \tag{35.13}$$

Falls sich das Teilchen frei außerhalb einer Kugel vom Radius ϱ bewegt (zum Beispiel ein Neutron außerhalb des Kerns), sind beide Konstanten A und B von Null verschieden. Ihr Verhältnis wird aus der Bedingung bestimmt, daß ψ und $\partial\psi/\partial r$ auf der Kugel mit dem Radius ϱ stetig sein müssen beim Übergang vom Außenbereich in das Kugelinnere, wo die Kräfte wirken.

Bei der qualitativen Untersuchung der Lösungen der Gleichung (35.3) muß man beachten, daß der Term $l(l+1)/r^2$ der „effektiven potentiellen Energie“ $V_{\text{eff}} = \dfrac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$ entspricht. Die kinetische Energie ist gleich der effektiven poten-

tiellen Energie für $r = r_l = k^{-1}\sqrt{l(l+1)}$. Für $r < r_l$ nimmt die Wellenfunktion $R_l(r)$ zu kleineren r hin exponentiell ab. Für $r \gg r_l$ kann man in der Gleichung (35.3) die effektive potentielle Energie vernachlässigen, dann ist

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + k^2\right) R_l(r) = 0$$

mit

$$r \gg r_l .$$

Die Lösung dieser Gleichung ist $R_l(r) = A_l \sin(kr + \delta_l)$. Der Bereich $r \geqq r_l$ wird als klassisch erlaubter Bereich bezeichnet. Bei der freien Bewegung eines Teilchens

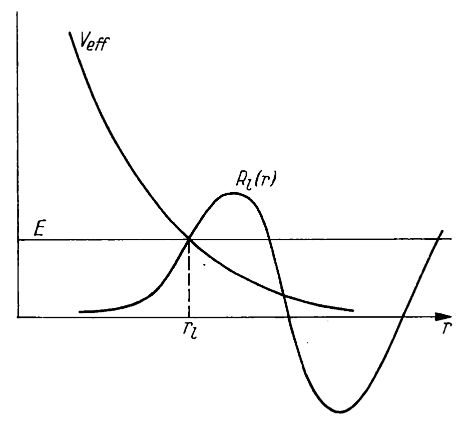


Abb. 6. Effektive potentielle Energie und Wellenfunktion für ein freies Teilchen mit der Energie E und der Quantenzahl l

in einem Zustand mit der Quantenzahl l ist somit die Wahrscheinlichkeit sehr klein, das Teilchen in dem Raumgebiet $r < r_l$ anzutreffen. In Abb. 6 sind V_{eff} und $R_l(r)$ für ein Teilchen mit der Energie E dargestellt.

§ 36. Bewegung in einem kugelsymmetrischen rechteckigen Potentialtopf

Wir wollen die Bewegung eines Teilchens mit der Masse μ in einem kugelsymmetrischen, rechteckigen, unendlich tiefen Potentialtopf behandeln. Zählt man die potentielle Energie vom „Boden" des Potentialtopfes an, dann wird die potentielle Energie in unserem Falle durch den Ausdruck

$$U(r) = \begin{cases} 0 & \text{für} \quad r \leqq a, \\ \infty & \text{für} \quad r > a \end{cases} \tag{36.1}$$

gegeben. Für $r \leqq a$ bewegt sich das Teilchen frei. Ein Zustand mit einem bestimmten Wert des Bahndrehimpulses wird daher nach § 35 durch die Wellenfunktion

$$\psi_{klm} = A j_l(kr)\, Y_{lm}(\theta\varphi) \tag{36.2}$$

beschrieben; k hängt mit der Energie des Teilchens über die Beziehung

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \tag{36.3}$$

zusammen. Für $r \geqq a$ ist die Wellenfunktion gleich Null, da das Teilchen nicht in einen Bereich mit unendlich großer potentieller Energie eindringen kann. Aus der Stetigkeit der Funktion folgt

$$j_l(ka) = 0. \tag{36.4}$$

Wir bezeichnen die Nullstellen der sphärischen Bessel-Funktionen vom Index l mit X_{nl}, wobei $n = 1, 2, \ldots$ die Hauptquantenzahl ist, d. h., die Nullstellen sind der Größe nach geordnet. Aus (36.4) erhalten wir dann die diskreten Werte

$$k = \frac{1}{a} X_{nl}.$$

Diesen Wert setzen wir in (36.3) ein und bekommen für die Energie der stationären Zustände

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2 X_{nl}^2}{2\mu a^2}. \tag{36.5}$$

Die Zustände nl bezeichnet man kurz mit dem lateinischen Buchstaben, der dem l entspricht, und schreibt davor den entsprechenden Wert von n. So spricht man zum Beispiel von den Zuständen 1s, 2s, 1p usw. In Tabelle 5 sind die Nullstellen X_{nl} der sphärischen Bessel-Funktionen für die ersten sechs Zustände angegeben. Unter Verwendung von Tabelle 5 kann man leicht über die Formel (36.5) die Energie des Teilchens ausrechnen.

Tabelle 5

Nullstellen der sphärischen Bessel-Funktionen

Zustand	X_{nl}
1 s	3,142
1 p	4,493
1 d	5,763
2 s	6,283
1 f	6,988
2 p	7,725

Die Behandlung eines Teilchens mit der Masse μ in einem kugelsymmetrischen rechteckigen Potentialtopf endlicher Tiefe ist mathematisch bedeutend schwieriger. Wir betrachten hier nur die Energieniveaus für s-Zustände. Für s-Zustände ist die Gleichung für die Funktion $R(r) = rf(r)$ nach (34.8)

$$\frac{\hbar}{2\mu} \frac{d^2 R}{dr^2} + (E - U) R = 0. \tag{36.6}$$

Es sei

$$U(r) = \begin{cases} -U_0, & \text{für} \quad r \leqq a, \\ 0, & \text{für} \quad r \geqq a. \end{cases} \tag{36.7}$$

Wir suchen die Lösung von (36.6) für negative Energien. Mit $\varepsilon = -E > 0$ haben wir

$$\frac{d^2 R_1}{dr^2} + \alpha^2 R_1 = 0, \quad \text{für} \quad r \leqq a, \tag{36.8}$$

$$\frac{d^2 R_2}{dr^2} - \beta^2 R_2 = 0, \quad \text{für} \quad r \geqq a \tag{36.9}$$

mit

$$\alpha = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu(U_0 - \varepsilon)}, \qquad \beta = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu\,\varepsilon}. \tag{36.10}$$

Die Lösungen der Gleichung (36.6), für die $f(r) = R/r$ im Nullpunkt endlich ist und die für $r \to \infty$ verschwinden, haben die Gestalt

$$R_1 = A \sin \alpha r, \quad \text{für} \quad r \leqq a,$$
$$R_2 = B e^{-\beta r}, \quad \text{für} \quad r \geqq a.$$

Wir setzen die logarithmischen Ableitungen $(1/R \; \partial R/\partial r)$ der beiden Lösungen für $r = a$ einander gleich und erhalten die Bedingung

$$\alpha \operatorname{ctg} \alpha a = -\beta \tag{36.11}$$

für die Energieniveaus des Systems.

Die Gleichung (36.11) multiplizieren wir mit a und führen die Größen

$$\xi = a\alpha \geqslant 0 \quad \text{und} \quad \eta = a\beta \geqq 0$$

ein; unter Beachtung von (36.10) bekommen wir dann

$$\eta = -\xi \operatorname{ctg} \xi, \quad \xi^2 + \eta^2 = \frac{2\mu U_0 a^2}{\hbar^2}. \tag{36.12}$$

Die letzte Gleichung kann man entweder numerisch oder graphisch lösen. Bei der graphischen Lösung werden die Werte von ξ und η, die gleichzeitig die beiden Bedingungen (36.12) erfüllen, als Schnittpunkte der Kurve $\eta = -\xi \operatorname{ctg} \xi$ mit dem Kreis vom Radius $\frac{a}{\hbar}\sqrt{2\mu U_0}$ bestimmt. In Abb. 7 sind die Kurven $\eta = -\xi \operatorname{ctg} \xi$ und drei Kreise dargestellt. Der Kreis 1 gehört zu der Ungleichung $\frac{2\mu U_0 a^2}{\hbar^2} < \frac{\pi^2}{4}$. In diesem Falle gibt es keinen Schnittpunkt und folglich auch keine stationären Zustände mit negativer Energie. Das Teilchen wird nicht im Topf festgehalten und kann sich ins Unendliche entfernen — es gibt keine gebundenen Zustände. Der Kreis 2 gehört zum Radius und zur Tiefe des Topfes, für die die Ungleichung

$$\frac{\pi^2}{4} \leqq \frac{2\mu U_0 a^2}{\hbar^2} < \frac{9\pi^2}{4}$$

gilt. In diesem Falle gibt es einen Schnittpunkt — einen Zustand mit negativer Energie. Diese Energie kann aus dem Wert η_1 für den Schnittpunkt der Kurven gefunden werden. Dazu verwendet man die Formel

$$E_1 = -\varepsilon = -\frac{\hbar^2 \eta_1^2}{2\mu a^2}, \tag{36.13}$$

die sich mit Hilfe von (36.10) ergibt. Die Kurve 3 entspricht solchen Werten von $\mu U_0 a^2$, für die es zwei gebundene Zustände im Potentialtopf gibt.

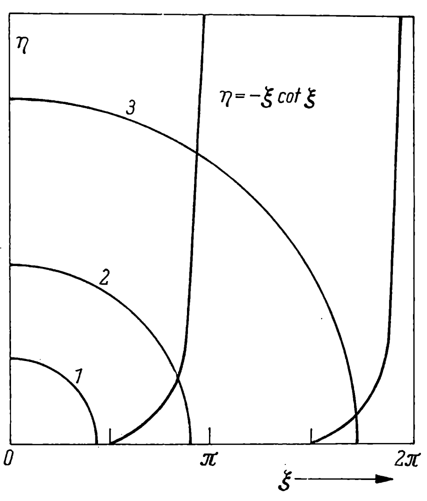


Abb. 7. Graphische Lösung der Gleichungen $\eta = -\xi \operatorname{ctg} \xi$, $\xi^2 + \eta^2 = \frac{2\mu U_0 a^2}{\hbar^2}$

Es hängt also von dem Produkt aus Teilchenmasse, Tiefe des Topfes und dem Quadrat des Radius ab, ob es in einem rechteckigen kugelsymmetrischen Potentialtopf gebundene Zustände gibt oder nicht.

§ 37. Dreidimensionaler harmonischer Oszillator

Für das Studium einiger Eigenschaften von Atomkernen ist es sehr interessant, ein Teilchen der Masse μ in einem Feld mit der potentiellen Energie

$$U(r) = \frac{\mu \omega^2 r^2}{2} \tag{37.1}$$

zu behandeln. Ein Teilchen mit der potentiellen Energie (37.1) bezeichnet man als einen *dreidimensionalen kugelsymmetrischen harmonischen Oszillator*. Die Wellen-

funktion $R(r)$ für die Zustände mit einem bestimmten Wert des Drehimpulses genügt in diesem Falle der Gleichung

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}+\frac{\mu\omega^2 r^2}{2}+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}-E_{nl}\right\} R_{nl}(r)=0. \tag{37.2}$$

Wählt man das Minimum der potentiellen Energie als Anfang der Energiezählung, dann gehören die stationären Zustände zu positiven Energien.

Wir bilden aus ω und μ eine Größe mit der Dimension einer Länge

$$a=\sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}} \tag{37.3}$$

und gehen zu den dimensionslosen Größen

$$\xi=\frac{r}{a}, \qquad \varepsilon=\frac{E}{\hbar\omega} \tag{37.4}$$

über. Aus Gleichung (37.2) wird dann

$$\left\{\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2}-\xi^2-\frac{l(l+1)}{\xi^2}+2\varepsilon\right\} R(\xi)=0. \tag{37.5}$$

Wir setzen

$$\varepsilon=2\left(n+s+\frac{1}{4}\right), \tag{37.6}$$

$$l(l+1)=4s\left(s-\frac{1}{2}\right) \tag{37.7}$$

und verwenden die neue Variable $z=\xi^2$ und die neue Funktion $W(z)$, die durch die Beziehung

$$R(\xi)=\exp\left(-\frac{z}{2}\right) z^s W(z) \tag{37.8}$$

definiert ist. Für $W(z)$ erhalten wir die Gleichung

$$\left\{z\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2}+\left(2s+\frac{1}{2}-z\right)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}+n\right\} W(z)=0. \tag{37.9}$$

Die Gleichung (37.9) ist die Gleichung für eine konfluente hypergeometrische Funktion (s. Anhang D), folglich ist

$$W(z)=\mathrm{F}\left(-n,\ 2s+\frac{1}{2},\ z\right). \tag{37.10}$$

Die Funktion (37.8) muß für $z\to\infty$ nach Null gehen. Dazu ist notwendig, daß die Reihe (37.10) abbricht. Diese Forderung ist für $n=0, 1, 2, \ldots$ erfüllt.

Aus (37.7) folgt $s=\frac{1}{2}(l+1)$. Diesen Wert setzen wir in (37.4) ein und ziehen (37.6) heran; so finden wir die Energieniveaus

$$E_{nl}=\hbar\omega\left(2n+l+\frac{3}{2}\right), \qquad n, l=0, 1, 2, \ldots \tag{37.11}$$

und die zugehörigen radialen Wellenfunktionen

$$R_{nl}(\xi) = N_{nl} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) \xi^{l+1} \mathrm{F}\left(-n,\, l+\frac{3}{2},\, \xi^2\right) \tag{37.12}$$

mit $\xi = r\sqrt{\mu\omega/\hbar}$, N_{nl} ist ein Normierungsfaktor. Die vollständige Wellenfunktion ist

$$\psi_{nlm} = \frac{1}{\xi} R_{nl}(\xi)\, Y_{lm}(\theta\varphi). \tag{37.13}$$

Die Energieniveaus der stationären Zustände des Oszillators liegen nach (37.11) äquidistant (mit dem Abstand $\hbar\omega$). Jeder Zustand wird durch die beiden Quantenzahlen n und l charakterisiert. Die Energie hängt nur von der Kombination der Quantenzahlen

$$2n + l = \Lambda \tag{37.14}$$

ab, daher kann man $\Lambda = 0, 1, 2, \ldots$ als Hauptquantenzahl bezeichnen. Jeder Zustand mit $\Lambda \geqq 2$ kann durch mehrere Kombinationen von n und l verwirklicht werden; die Energieniveaus (37.11) zu Werten $\Lambda \geqq 2$ sind demnach entartet.

Zur Bezeichnung der stationären Zustände eines kugelsymmetrischen Oszillators verwendet man die Buchstaben s, p, d, ... entsprechend den Werten $l = 0, 1, \ldots$. Vor diesen Buchstaben schreibt man den um 1 vergrößerten Wert von n; diese Zahl gibt den Grad des Polynoms F in der Variablen ξ^2 an. So gehören zum Beispiel zum Zustand 1s $n = l = 0$, zum Zustand 1p gehören $n = 0$, $l = 1$ usw.

In Tabelle 6 sind die Energien für die ersten stationären Zustände eines kugelsymmetrischen harmonischen Oszillators und die zugehörigen Quantenzahlen zusammengestellt.

Tabelle 6

Energie der stationären Zustände eines kugelsymmetrischen harmonischen Oszillators

$E_\Lambda/(\hbar\omega)$	Λ	$(n+1)\,l$
3/2	0	1s
5/2	1	1p
7/2	2	2s, 1d
9/2	3	2p, 1f
11/2	4	3s, 2d, 1g

Je nachdem, ob Λ gerade oder ungerade ist, haben die Zustände positive oder negative Parität.

In Tabelle 7 sind die expliziten Ausdrücke für einige radiale Wellenfunktionen der stationären Zustände des Oszillators angegeben.

Nach Tabelle 6 sind die stationären Zustände vom zweiten an mehrfach entartet. Das Energieniveau $E_2 = \frac{7}{2}\hbar\omega$ ist zum Beispiel sechsfach entartet. In einem

Tabelle 7
Radiale Wellenfunktionen für einen kugelsymmetrischen harmonischen Oszillator

Zustand $(n+1)\,l$	$\pi^{1/4}\frac{1}{\xi}R_{nl}(\xi)$
1s	$2\exp(-\xi^2/2)$
1p	$\sqrt{\frac{8}{3}}\,\xi\exp(-\xi^2/2)$
2s	$\sqrt{\frac{8}{3}}\left(\xi^2-\frac{3}{2}\right)\exp(-\xi^2/2)$
1d	$\frac{4}{\sqrt{15}}\,\xi^2\exp(-\xi^2/2)$

dieser sechs Zustände ist der Drehimpuls gleich Null (s-Zustand), die anderen fünf Zustände gehören zu den d-Zuständen. Sie unterscheiden sich voneinander durch die Projektionen des Drehimpulses. Die fünffache Entartung der d-Zustände entspringt der Kugelsymmetrie des Potentialfeldes. Die Entartung, infolge derer der s-Zustand dieselbe Energie wie die d-Zustände hat, ist „zufällig". Sie wird nicht von der Symmetrie des Problems verursacht, sondern von der quadratischen Abhängigkeit der potentiellen Energie (37.1) vom Radius. Ist die potentielle Energie von (37.1) verschieden, ist zum Beispiel ein zusätzlicher Term βr^4 vorhanden, so bleibt die Entartung infolge der Kugelsymmetrie erhalten, aber die zufällige Entartung ist aufgehoben.

Ein System mit der potentiellen Energie (37.1) kann man als dreidimensionalen harmonischen Oszillator in kartesischen Koordinaten behandeln

$$U(r)=\frac{\mu\omega^2 r^2}{2}=\frac{\mu\omega^2}{2}(x^2+y^2+z^2). \tag{37.15}$$

In der Schrödinger-Gleichung mit der potentiellen Energie (37.15) sind die Variablen separiert, und das Problem reduziert sich auf drei unabhängige Oszillatoren. Nach Einführung der dimensionslosen Veränderlichen

$$\xi=\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}\,x,\quad \eta=\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}\,y,\quad \zeta=\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}\,z$$

und unter Verwendung der Ergebnisse von § 33 kann man leicht zeigen, daß die Energie des Systems durch die Formel

$$E_{n_x n_y n_z}=\hbar\omega\left(n_x+n_y+n_z+\frac{3}{2}\right) \tag{37.16}$$

mit $n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \ldots$ gegeben wird. Die Wellenfunktionen sind

$$\psi_{n_x n_y n_z}(xyz)=\psi_{n_x}(\xi)\,\psi_{n_y}(\eta)\,\psi_{n_z}(\zeta). \tag{37.17}$$

Die Funktionen ψ_n sind durch (33.12) definiert. Wir vergleichen (37.16) mit (37.11) und überzeugen uns, daß die Energien für $\Lambda = 2n + l = n_x + n_y + n_z = 0, 1, 2, \ldots$ übereinstimmen. Die Wellenfunktionen zu jedem Zahlentripel n_x, n_y, n_z mit der Summe Λ gehören zu einem Energieniveau. Insbesondere gehören zu dem Niveau mit $\Lambda = 2\left(E = \frac{7}{2}\hbar\omega\right)$ sechs verschiedene Zustände (37.17), die durch die folgenden Sätze von Quantenzahlen charakterisiert werden:

n_x	2	0	0	1	1	0
n_y	0	2	0	1	0	1
n_z	0	0	2	0	1	1

§ 38. Bewegung im Coulomb-Feld. Diskretes Spektrum

Wir befassen uns mit der Bewegung eines Elektrons im Coulomb-Feld mit der potentiellen Energie

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}. \tag{38.1}$$

Dieses Problem hat eine große Bedeutung in der Theorie des Wasserstoffatoms ($Z = 1$) und anderer mehrfach ionisierter Atome (He^+, Li^{++} usw.), die ein Elektron enthalten; denn die potentielle Energie für die Wechselwirkung des Elektrons mit dem Kern kann für alle Abstände größer als der Kernradius durch die Formel (38.1) dargestellt werden. Für kleinere Abstände (im Kern) wird die Wechselwirkungsenergie des Elektrons mit dem Kern nicht durch das Coulombsche Gesetz (38.1) beschrieben, sondern sie strebt für $r \to 0$ gegen einen endlichen Grenzwert. Da der Kernradius gegenüber den Ausdehnungen des Atoms klein ist, braucht man in erster Näherung den Unterschied zwischen der realen Wechselwirkungsenergie und (38.1) nicht zu berücksichtigen. In diesem Paragraphen werden wir die Bewegung eines Elektrons im Feld (38.1) ohne Berücksichtigung relativistischer Effekte behandeln. Diese werden in Kapitel VII betrachtet.

Die stationären Zustände eines Elektrons im Coulomb-Feld mit einem bestimmten Bahndrehimpuls werden aus der Schrödinger-Gleichung[1]) für die radiale Wellenfunktion $R(r) = rf(r)$ berechnet

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \left[\frac{2\mu E}{\hbar^2} + \frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] R = 0. \tag{38.2}$$

---

[1]) (38.2) gilt unter der Voraussetzung, daß der Atomkern festgehalten wird. In Wirklichkeit bewegen sich aber sowohl das Elektron wie auch der Atomkern um den gemeinsamen Schwerpunkt. Um die Bewegung des Atomkerns zu berücksichtigen, braucht man nur in (38.2) die Elektronenmasse μ durch die reduzierte Masse $\mu' = \frac{M\mu}{M+\mu}$ zu ersetzen, wenn M die Masse des Atomkerns ist.

Es ist zweckmäßig, in der Gleichung (38.2) zu dimensionslosen Veränderlichen überzugehen. Dazu führen wir die *atomare Längeneinheit* — den Bohrschen Radius

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \approx 5{,}292 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{cm} \tag{38.3}$$

und die *atomare Energieeinheit*

$$E_a = \frac{e^2}{a} = \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \approx 27{,}07\ \mathrm{eV} \tag{38.4}$$

ein. Wir verwenden die dimensionslosen Größen

$$\varrho = \frac{r}{a}, \qquad \varepsilon = \frac{E}{E_a} \tag{38.5}$$

und bringen die Gleichung (38.2) in die Gestalt

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\varrho^2} + 2\varepsilon + \frac{2Z}{\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2}\right] R(\varrho) = 0\,. \tag{38.6}$$

Die potentielle Energie (38.1) ist so gewählt, daß sie im Unendlichen gleich Null ist. Die gebundenen Zustände gehören daher zu negativen Werten der Gesamtenergie. Für $\varepsilon < 0$ führt man zweckmäßig die positive Größe α ein:

$$\alpha^2 = -2\,\varepsilon > 0\,. \tag{38.7}$$

Aus Gleichung (38.6) wird dann

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\varrho^2} - \alpha^2 + \frac{2Z}{\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2}\right] R(\varrho) = 0\,. \tag{38.8}$$

Wir wollen die Lösung der Gleichung (38.8) für große Werte von ϱ untersuchen. Für $\varrho \to \infty$ kann man in der Gleichung (38.8) die letzten beiden Summanden vernachlässigen. Die asymptotische Lösung von (38.8) muß also für $\varrho \to \infty$ die Gestalt

$$R(\varrho) = A\,\mathrm{e}^{-\alpha\varrho} + B\,\mathrm{e}^{\alpha\varrho}, \quad \varrho \to \infty$$

haben. Da die Wellenfunktion im Unendlichen nicht gegen unendlich gehen darf, muß man $B = 0$ setzen. Man kann daher die Lösung der Gleichung (38.8) in der Form

$$R(\varrho) = \mathrm{e}^{-\alpha\varrho} F(\varrho) \tag{38.9}$$

ansetzen; die Funktion $F(\varrho)$ setzen wir dabei als Potenzreihe an:

$$F(\varrho) = \varrho^\gamma \sum_{\nu=0}^{n_r} \beta_\nu \varrho^\nu. \tag{38.10}$$

Zur Bestimmung des asymptotischen Verhaltens von $F(\varrho)$ für kleine ϱ setzen wir (38.9) und (38.10) in die Gleichung (38.8) ein und behalten nur die kleinsten Potenzen von ϱ bei. Dadurch erhalten wir eine Gleichung zur Bestimmung von γ

$$\gamma(\gamma - 1) = l(l+1),$$

aus der

$$\gamma = \begin{cases} l+1, \\ -l \end{cases}$$

folgt. Da $R(\varrho)$ für $\varrho \to 0$ gegen Null streben soll, darf man nur die Lösung $\gamma = l + 1$ verwenden.

Die Lösung, die die Randbedingungen für $\varrho = 0$ und im Unendlichen erfüllt, kann man also in der Form

$$R(\varrho) = \mathrm{e}^{-\alpha\varrho} \varrho^{l+1} \sum_{\nu=0}^{n_r} \beta_\nu \varrho^\nu \tag{38.11}$$

ansetzen. (38.11) setzen wir in (38.8) ein und vergleichen die Koeffizienten gleicher ϱ-Potenzen. Aus diesem Koeffizientenvergleich erhalten wir die Rekursionsformel

$$\beta_{\nu+1} = \frac{2[\alpha(\nu + l + 1) - Z]}{(\nu + l + 2)(\nu + l + 1) - l(l+1)} \beta_\nu . \tag{38.12}$$

Mit dieser Formel kann man durch wiederholte Anwendung alle Koeffizienten der Potenzreihe (38.10) durch β_0 ausdrücken. β_0 wird aus der Normierungsvorschrift für die Funktion bestimmt. Die Forderung, daß die Potenzreihe (38.10) bei dem Glied mit $\nu = n_r$ abbrechen soll[1]), besagt nach (38.12)

$$\alpha(n_r + l + 1) = Z. \tag{38.13}$$

Wir erinnern uns an die Definition (38.7) und finden für die Energie in atomaren Maßeinheiten

$$\varepsilon = -\frac{\alpha^2}{2} = -\frac{Z^2}{2(n_r + l + 1)^2}. \tag{38.14}$$

Die Größe $n = n_r + l + 1$ heißt *Hauptquantenzahl*, da sie die Energie der stationären Zustände bestimmt

$$\varepsilon = -\frac{Z^2}{2n^2}. \tag{38.15}$$

Wegen $n_r, l = 0, 1, 2, \ldots$ nimmt die Hauptquantenzahl alle positiven Zahlen von 1 ab an. Die Energie hängt nur von der Hauptquantenzahl ab, d. h. von der Summe der Quantenzahlen n_r und l. Die Zustände mit bestimmter Energie und bestimmtem Drehimpuls bezeichnet man kurz mit nl, wobei man statt l den entsprechenden lateinischen Buchstaben schreibt (s. § 34). Für $n = 1$ gibt es einen Zustand 1s; für $n = 2$ haben wir die beiden Zustände 2s und 2p, von denen der

---

[1]) Würden wir uns in der Reihe (38.11) nicht auf endlich viele Glieder beschränken, dann wäre nach (38.12) für große ν die Beziehung

$$\beta_{\nu+1} \approx \frac{2\alpha}{\nu + l + 2} \beta_\nu \approx \frac{(2\alpha)^{\nu+1}}{(\nu + l + 2)!} \beta_0$$

erfüllt. Das sind die Entwicklungskoeffizienten der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion $\beta_0 e^{2\alpha\varrho}$. Für große ϱ ist daher $F(\varrho) \sim e^{2\alpha\varrho}$, und die Funktion $R(\varrho) \sim e^{-\alpha\gamma} \varrho^{l+1} e^{2\alpha\varrho}$ würde für $\varrho \to \infty$ gegen unendlich streben.

zweite in der magnetischen Quantenzahl 3fach entartet ist; für $n = 3$ gibt es die Zustände 3s, 3p, 3d usw. Im allgemeinen gehören zu jedem Energieniveau mit der Hauptquantenzahl n auch n Zustände mit den Quantenzahlen $l = 0, 1, 2, \ldots, (n - 1)$. Diese Entartung ist nur im Coulomb-Feld vorhanden. Jeder Zustand mit einem bestimmten l ist $2l + 1$fach entartet in den Werten $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$, der gesamte Entartungsgrad eines stationären Zustandes mit der Quantenzahl n ist daher

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2.$$

Tabelle 8

Radiale Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms

Zustand	n_r	$f(r)$
1s	0	$2\,e^{-\varrho}$
2s	1	$\frac{1}{\sqrt{2}}(1 - \varrho/2)\,e^{-\varrho/2}$
2p	0	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\,\varrho e^{-\varrho/2}$
3s	2	$\frac{2}{3\sqrt{3}}\left(1 - \frac{2}{3}\varrho + \frac{2}{27}\varrho^2\right)e^{-\varrho/3}$
3p	1	$\frac{8}{27\sqrt{6}}\left(1 - \frac{1}{6}\varrho\right)e^{-\varrho/3}$
3d	0	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\,\varrho^2 e^{-\varrho/3}$

In Tabelle 8 sind (für den Fall $Z = 1$) die ersten radialen Wellenfunktionen angegeben $f(\varrho) = R(\varrho)/\varrho$; sie sind nach der Vorschrift normiert

$$\int_0^\infty f^2(\varrho)\varrho^2 d\varrho = 1.$$

Allgemein wird die normierte Wellenfunktion für einen beliebigen Zustand über die Formel

$$f_{nl}(\varrho) = N_{nl}\left(\frac{2Z\varrho}{n}\right)^l F\left(-n + l + 1,\ 2l + 2,\ \frac{2Z\varrho}{n}\right)e^{-\frac{Z\varrho}{n}} \tag{38.16}$$

durch eine konfluente hypergeometrische Funktion ausgedrückt, dabei ist

$$N_{nl} = \frac{1}{(2l + 1)!}\left[\frac{(n + l)!}{2n(n - l - 1)!}\right]^{1/2}\left(\frac{2Z}{n}\right)^{3/2}.$$

Die Quantenzahl

$$n_r = n - l - 1$$

gibt die Anzahl der Knoten der Wellenfunktion an, d. h. die Anzahl der Schnittpunkte dieser Funktion mit der ϱ-Achse (außer dem Wert $\varrho = 0$).

Für einige Anwendungen ist es nützlich, die Mittelwerte gewisser Potenzen von ϱ in stationären Zuständen nl zu kennen. Wir führen einige davon auf:

$$\langle\varrho\rangle = \frac{1}{2Z}\,[3n^2 - l(l+1)], \tag{38.17a}$$

$$\langle\varrho^2\rangle = \frac{n^2}{2Z^2}\,[5n^2 + 1 - 3l(l+1)], \tag{38.17b}$$

$$\left\langle\frac{1}{\varrho}\right\rangle = \frac{Z}{n^2}, \tag{38.17c}$$

$$\left\langle\frac{1}{\varrho^2}\right\rangle = \frac{Z^2}{n^3\left(l+\frac{1}{2}\right)}, \tag{38.17d}$$

$$\left\langle\frac{1}{\varrho^3}\right\rangle = \frac{Z^3}{n^3(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)l}. \tag{38.17e}$$

Aus (38.17c) folgt insbesondere, daß der Mittelwert der potentiellen Energie eines Elektrons im Coulomb-Feld unter Beachtung von (38.15) gleich der doppelten Gesamtenergie (in atomaren Maßeinheiten) ist

$$\left\langle\frac{U}{E_a}\right\rangle = \left\langle-\frac{Z}{\varrho}\right\rangle = -\frac{Z^2}{n^2} = 2\,\varepsilon.$$

§ 39. Bewegung im Coulomb-Feld. Kontinuierliches Spektrum

Wir kommen jetzt zur Behandlung der stationären Zustände eines Elektrons im Coulomb-Feld (38.1) für positive Energie

$$k^2 = 2\,\varepsilon \gtreqless 0. \tag{39.1}$$

Die Gleichung (38.6) für die Funktion $R(\varrho)$ hat jetzt die Gestalt

$$\left[\frac{d^2}{d\varrho^2} + k^2 + \frac{2Z}{\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2}\right] R = 0. \tag{39.2}$$

Die Funktion

$$R(\varrho) \sim A\,e^{ik\varrho} + B\,e^{-ik\varrho}$$

bleibt in der Grenze $\varrho \to \infty$ endlich für beliebige Werte von k und für von Null verschiedene Werte von A und B. Die Energieeigenwerte bilden deshalb für $\varepsilon > 0$ ein kontinuierliches Spektrum.

Das asymptotische Verhalten von $R(\varrho)$ für $\varrho \to 0$ muß genauso bestimmt werden wie für negative Energien: $R(\varrho) \sim \varrho^{l+1}$.

Man kann also die Lösung von (39.2) in der Form

$$R(\varrho) = e^{\pm i k \varrho} \varrho^{l+1} \sum_{\nu=0}^{\infty} \beta_\nu \varrho^\nu \tag{39.3}$$

ansetzen. Wir setzen (39.3) in (39.2) ein. Die Koeffizienten vor gleichen ϱ-Potenzen müssen verschwinden, daraus finden wir die Rekursionsformel

$$\beta_{\nu+1} = \frac{2[i(\nu + l + 1)\,k - Z]}{(\nu + l + 2)\,(\nu + l + 1) - l(l + 1)}\,\beta_\nu. \tag{39.4}$$

Für große Werte von ν haben wir

$$\beta_{\nu+1} \approx \frac{2ik}{(\nu + l + 2)}\,\beta_\nu \approx \frac{(2ik)^{\nu+1}}{(\nu + l + 2)!}\,\beta_0.$$

Die Reihe (39.4) konvergiert demnach immer. Wir bringen (39.4) in die Gestalt

$$\beta_{\nu+1} = \frac{2ik\left[\nu + l + 1 - \dfrac{Z}{ik}\right]}{(\nu + 1)\,(\nu + 2l + 2)}\,\beta_\nu$$

und setzen diesen Ausdruck in (39.3) ein. Auf diese Weise kann man die Funktion $R(\varrho)$ durch eine konfluente hypergeometrische Funktion ausdrücken:

$$R_{kl}(\varrho) = e^{\pm i k \varrho} \varrho^{l+1} F\left(l + 1 \pm \frac{Z}{ik},\quad 2l + 2,\quad \mp 2ik\varrho\right). \tag{39.5}$$

Die erhaltenen Ergebnisse kann man leicht für den Fall eines abstoßenden Coulomb-Feldes verallgemeinern, zum Beispiel für die Bewegung eines Positrons im Kernfeld

$$U = \frac{Ze^2}{r}.$$

In diesem Fall kann die Gesamtenergie des Teilchens nur positiv sein. Die stationären Zustände mit bestimmter Energie $\varepsilon = \frac{1}{2}k^2$ (in atomaren Maßeinheiten) und bestimmtem Bahndrehimpuls werden durch Linearkombinationen von Wellenfunktionen dargestellt, deren Radialanteile durch die Formel

$$R_{kl}(\varrho) = e^{\pm i k \varrho} \varrho^{l+1} F\left(l + 1 \mp \frac{Z}{ik},\quad 2l + 2,\quad \mp 2ik\varrho\right) \tag{39.6}$$

gegeben werden; diese Formel folgt aus (39.5) durch Änderung des Vorzeichens von Z. Die Radialfunktionen (39.6) kann man auch zur Beschreibung der Bewegung eines Protons der Energie E und des Bahndrehimpulses l im Kernfeld verwenden, wenn man

$$\varrho = r\frac{Me^2}{\hbar^2}, \qquad k = \frac{\hbar}{e^2}\sqrt{\frac{2E}{M}} \tag{39.7}$$

setzt, wobei M die Protonenmasse ist.

§ 40*. Der Drehimpulsoperator

In den vorangegangenen Paragraphen dieses Kapitels haben wir gesehen: Man kann die stationären Zustände in allen kugelsymmetrischen Feldern durch bestimmte Werte des Quadrates des Drehimpulses und dessen Projektion auf eine Raumrichtung charakterisieren. In diesem Zusammenhang ist es interessant, die Eigenschaften dieser Operatoren genauer zu untersuchen.

Im allgemeinen bezeichnet man als Drehimpulsoperator den Vektor $\mathfrak{J}$, dessen kartesische Komponenten $\boldsymbol{J}_i$ $(i = x, y, z$ oder $1, 2, 3)$ hermitesche Operatoren sind und den Vertauschungsrelationen

$$[\boldsymbol{J}_x, \boldsymbol{J}_y] = \mathrm{i}\hbar \boldsymbol{J}_z, \quad [\boldsymbol{J}_y, \boldsymbol{J}_z] = \mathrm{i}\hbar \boldsymbol{J}_x, \quad [\boldsymbol{J}_z, \boldsymbol{J}_x] = \mathrm{i}\hbar \boldsymbol{J}_y \tag{40.1}$$

gehorchen. Ein Spezialfall des Drehimpulsoperators $\mathfrak{J}$ ist der Operator für den Bahndrehimpuls

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{L} = [\mathfrak{r} \times \mathfrak{p}].$$

Wir werden aber später noch Drehimpulsoperatoren kennenlernen, die nicht unmittelbar durch die Orts- und Impulsoperatoren ausgedrückt werden. Damit unsere Schlußfolgerungen für alle Drehimpulsoperatoren gelten, werden wir nur von den Vertauschungsrelationen (40.1) ausgehen und die explizite Gestalt der Operatoren nicht verwenden.

Wir führen den Operator für das Quadrat des Drehimpulses ein:

$$\mathfrak{J}^2 = \boldsymbol{J}_x^2 + \boldsymbol{J}_y^2 + \boldsymbol{J}_z^2. \tag{40.2}$$

Unter Verwendung von (40.1) finden wir

$$[\mathfrak{J}^2, \boldsymbol{J}_i] = 0, \quad i = x, y, z. \tag{40.3}$$

Aus den Vertauschungsrelationen (40.1) und (40.3) folgt, daß das Quadrat des Drehimpulses und eine Projektion gleichzeitig bestimmte Werte haben können. Als diese Projektion wählen wir J_z. Die Wellenfunktionen dieser Zustände sind gleichzeitig Eigenfunktionen der Operatoren $\mathfrak{J}^2$ und $\boldsymbol{J}_z$. Wir bezeichnen diese Funktionen mit

$$\varphi_{jm} = |jm\rangle. \tag{40.4}$$

Sie müssen die Gleichungen

$$\mathfrak{J}^2 |jm\rangle = J_j^2 |jm\rangle, \tag{40.5}$$

$$\boldsymbol{J}_z |jm\rangle = \hbar m |jm\rangle \tag{40.6}$$

erfüllen. Die möglichen Werte von J_j^2 und die dimensionslosen Quantenzahlen m und j werden aus den Vertauschungsregeln (40.1) bestimmt.

Ferner führen wir die nicht hermiteschen Hilfsoperatoren

$$\boldsymbol{J}_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\boldsymbol{J}_x + \mathrm{i}\boldsymbol{J}_y), \quad \boldsymbol{J}_+^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (\boldsymbol{J}_x - \mathrm{i}\boldsymbol{J}_y) \tag{40.7}$$

ein. Aus (40.1) und (40.3) folgen die Vertauschungsregeln

$$[\mathfrak{J}^2, \boldsymbol{J}_+] = 0, \tag{40.8}$$

$$[\boldsymbol{J}_z, \boldsymbol{J}_+] = \hbar \boldsymbol{J}_+, \tag{40.9}$$

$$[\boldsymbol{J}_+, \boldsymbol{J}_+^\dagger] = \hbar \boldsymbol{J}_z. \tag{40.10}$$

Wir bilden die Matrixelemente der Vertauschungsrelationen (40.8) mit den Funktionen (40.4). Dazu verwenden wir (40.5) und die Regel (28.19) zur Berechnung von Matrixelementen, die Operatorprodukte enthalten, und bekommen

$$\langle j'm'|[\mathfrak{J}^2, \boldsymbol{J}_+]|jm\rangle = \langle j'm'|\boldsymbol{J}_+|jm\rangle \{\langle j'm'|\mathfrak{J}^2|j'm'\rangle - \langle jm|\mathfrak{J}^2|jm\rangle\} = 0.$$

Aus dieser Gleichung folgt sofort

$$\langle j'm'|\boldsymbol{J}_+|jm\rangle = \hbar A_{jmm'}\delta_{j'j}, \tag{40.11}$$

d. h., für den Operator $\boldsymbol{J}_+$ sind nur die Diagonalelemente in der Quantenzahl j von Null verschieden.

Weiter berechnen wir die Matrixelemente der Vertauschungsrelation (40.9). Da nach (40.6)

$$\langle jm'|[\boldsymbol{J}_z, \boldsymbol{J}_+]|jm\rangle = \hbar(m' - m)\,\langle jm'|\boldsymbol{J}_+|jm\rangle$$

ist, haben wir

$$\hbar(m' - m - 1)\,\langle jm'|\boldsymbol{J}_+|jm\rangle = 0. \tag{40.12}$$

Aus den Gleichungen (40.12) und (40.11) folgt

$$\langle jm'|\boldsymbol{J}_+|jm\rangle = \hbar A_{jm}\delta_{m+1, m'} \tag{40.13}$$

mit $A_{jm} \equiv A_{j, m, m+1}$.

Aus der Vertauschungsregel (40.10) ergibt sich unter Beachtung von (40.6)

$$\langle jm'|[\boldsymbol{J}_+, \boldsymbol{J}_+^\dagger]|jm\rangle = \hbar^2 m\,\delta_{m'm}. \tag{40.14}$$

Die linke Seite dieser Gleichung kann man für $m = m'$ umformen, indem man (40.13) ausnutzt:

$$\langle jm|[\boldsymbol{J}_+, \boldsymbol{J}_+^\dagger]|jm\rangle = \langle jm|\boldsymbol{J}_+|j, m-1\rangle\,\langle j, m-1|\boldsymbol{J}_+^\dagger|jm\rangle - \\ - \langle jm|\boldsymbol{J}_+^\dagger|j, m+1\rangle\,\langle j, m+1|\boldsymbol{J}_+|jm\rangle = \hbar^2\{|A_{j,m-1}|^2 - |A_{jm}|^2\}.$$

Durch Einsetzen dieses Ausdrucks in (40.14) finden wir die Gleichung

$$|A_{j,m-1}|^2 - |A_{jm}|^2 = m. \tag{40.15}$$

Die Gleichung (40.15) gibt die Abhängigkeit von $|A_{jm}|^2$ von der Quantenzahl m bis auf eine konstante, von j abhängige Größe an

$$2\,|A_{jm}|^2 = C_j - m(m+1). \tag{40.16}$$

Damit die offensichtlich notwendige Bedingung $|A_{jm}|^2 \geqq 0$ erfüllt wird, setzen wir

$$j \geqq m \geqq m_2,$$

j und m_2 sind die Quantenzahlen, für die

$$A_{jj} = \langle j, j+1|\boldsymbol{J}_+|jj\rangle = 0,$$
$$A_{j,m_2-1} = \langle jm_2|\boldsymbol{J}_+|j, m_2 - 1\rangle = 0$$

gilt. Nach (40.16) müssen j und $m_2 - 1$ die größte und die kleinste Wurzel der quadratischen Gleichung

$$C_j - m(m+1) = 0$$

sein, d. h.

$$j = -\frac{1}{2}\left(1 - \sqrt{1 + 4C_j}\right), \tag{40.17}$$

$$m_2 - 1 = -\frac{1}{2}\left(1 + \sqrt{1 + 4C_j}\right). \tag{40.18}$$

Aus der Gleichung (40.17) finden wir

$$C_j = j(j + 1), \tag{40.19}$$

aus der zweiten Gleichung folgt dann

$$m_2 = -j.$$

Die Quantenzahlen, die die Eigenwerte des Operators $\boldsymbol{J}_z$ in Gleichung (40.6) bestimmen, durchlaufen also Werte in dem Intervall

$$-j \leqq m \leqq j. \tag{40.20}$$

Aufeinanderfolgende Werte unterscheiden sich jeweils um 1. Die Ungleichung (40.20) wird für Zahlen m, die sich um 1 voneinander unterscheiden, unter der Bedingung erfüllt, daß $2j$ eine positive ganze Zahl ist. Die möglichen j-Werte sind demnach entweder positive ganze Zahlen oder positiv halbzahlig, d. h.

$$j = 0, 1, 2, \ldots \tag{40.21 a}$$

oder

$$j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \ldots. \tag{40.21 b}$$

Unter Verwendung von (40.19) finden wir aus der Gleichung (40.16) für A_{jm} bis auf einen Phasenfaktor vom Betrag 1

$$\sqrt{2}\, A_{jm} = \sqrt{(j - m)(j + m + 1)}.$$

Dies setzen wir in (40.13) ein und erhalten für die von Null verschiedenen Matrixelemente der Operatoren $\boldsymbol{J}_+$ und $\boldsymbol{J}_+^\dagger$

$$\langle j, m + 1|\boldsymbol{J}_+|jm\rangle = \langle jm|\boldsymbol{J}_+^\dagger|j, m + 1\rangle = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\sqrt{(j - m)(j + m + 1)}. \tag{40.22}$$

Aus der Kenntnis der von Null verschiedenen Matrixelemente (40.22) kann man leicht auch die Matrixelemente der Operatoren $\boldsymbol{J}_x$ und $\boldsymbol{J}_y$ berechnen. Wir benutzen die Gleichung

$$\boldsymbol{J}_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\boldsymbol{J}_+ + \boldsymbol{J}_+^\dagger\right), \quad \boldsymbol{J}_y = \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}}\left(\boldsymbol{J}_+^\dagger - \boldsymbol{J}_+\right) \tag{40.23}$$

und bekommen

$$\left.\begin{aligned} \langle j, m \pm 1|\boldsymbol{J}_x|jm\rangle &= \frac{\hbar}{2}\sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)}, \\ \langle j, m \pm 1|\boldsymbol{J}_y|jm\rangle &= \mp\frac{\mathrm{i}\hbar}{2}\sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)}. \end{aligned}\right\} \tag{40.24}$$

Wir verweisen noch einmal darauf, daß die Matrixelemente (40.23) und (40.24) aus (40.16) nur bis auf einen Phasenfaktor bestimmt sind. Diese Unbestimmtheit wirkt sich nicht auf die physikalischen Ergebnisse aus, da die physikalischen Folgerungen der Quantentheorie gegenüber einer Phasentransformation der Funktionen und Operatoren invariant sind (s. § 30).

Jetzt bleibt uns noch, die Eigenwerte des Operators für das Quadrat des Drehimpulses zu berechnen. Nach (40.2) und (40.7) haben wir

$$\mathfrak{J}^2 = \boldsymbol{J}_z^2 + (\boldsymbol{J}_+ \boldsymbol{J}_+^\dagger + \boldsymbol{J}_+^\dagger \boldsymbol{J}_+).$$

Wir finden daher unter Verwendung von (40.6) und (40.22)

$$\langle jm|\mathfrak{J}^2|jm\rangle = \hbar^2 \left\{ m^2 + \frac{1}{2} [(j-m)(j+m+1) + (j-m+1)(j+m)] \right\} = \\ = \hbar^2 j(j+1).$$

Die Eigenwerte des Operators für das Quadrat des Drehimpulses werden also über die Formel

$$\mathfrak{J}_j^2 = \hbar^2 j(j+1) \tag{40.25}$$

durch die Quantenzahlen j ausgedrückt. Die Ergebnisse dieses Paragraphen gelten für alle Drehimpulsoperatoren, die den Vertauschungsregeln (40.1) gehorchen, unabhängig von der expliziten Gestalt der Operatoren. Im Spezialfall des Bahndrehimpulsoperators, der durch die Orts- und Impulsoperatoren gemäß

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{L} = [\mathfrak{r} \times \mathfrak{p}]$$

dargestellt wird, werden die Eigenwerte für den Operator des Drehimpulsquadrates (s. § 8) durch die Nebenquantenzahl l ausgedrückt; l nimmt nur ganzzahlige Werte 0, 1, ... an, d. h., es liegt der Fall (40.21a) vor:

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \ldots.$$

In diesem Falle sind die Kugelfunktionen die Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators in der Ortsdarstellung:

$$\varphi_{jm} = |jm\rangle = Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Die oben erhaltenen Formeln für die Matrixelemente der Drehimpulsoperatoren kann man auch für den Bahndrehimpulsoperator $\mathfrak{L}$ verwenden, wenn man die Quantenzahl j durch l ersetzt.

In den nächsten Kapiteln werden wir andere Drehimpulsoperatoren kennenlernen, für die j nur halbzahlige Werte annimmt, d. h., daß der Fall (40.21b) realisiert ist.

§ 41. Vektoraddition zweier Drehimpulse

Wir wollen jetzt ein System aus zwei Teilsystemen behandeln, deren Zustände durch die Drehimpulse $\mathfrak{J}(1)$ bzw. $\mathfrak{J}(2)$ bestimmt sind. Ferner nehmen wir an, daß die Operatoren für die Projektionen dieser Drehimpulse miteinander vertauschbar sind:

$$[\boldsymbol{J}_l(1), \boldsymbol{J}_k(2)] = 0, \quad l, k = 1, 2, 3. \tag{41.1}$$

Das Gesamtsystem kann sich dann in Zuständen befinden, in denen die Quadrate der Drehimpulse

$$\mathfrak{J}^2(1) = \hbar^2 j_1(j_1 + 1), \quad \mathfrak{J}^2(2) = \hbar^2 j_2(j_2 + 1) \tag{41.2}$$

und deren Projektionen auf eine Koordinatenachse, die wir als z-Achse bezeichnen wollen,

$$J_z(1) = \hbar m_1, \quad J_z(2) = \hbar m_2 \tag{41.3}$$

gleichzeitig bestimmte Werte haben.

Diese Zustände werden durch Wellenfunktionen

$$|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \tag{41.4}$$

beschrieben, die Produkte aus den Eigenfunktionen der einzelnen Operatoren sind. Für festgehaltene j_1 und j_2 gibt es $(2j_1 + 1)\,(2j_2 + 1)$ verschiedene Funktionen (41.4), die sich in dem Zahlenpaar m_1, m_2 unterscheiden.

Jetzt definieren wir den Operator

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{J}(1) + \mathfrak{J}(2). \tag{41.5}$$

Die Projektionen der einzelnen Operatoren auf der rechten Seite von (41.5) genügen den Vertauschungsrelationen (40.1). Wie man sich leicht überzeugen kann, erfüllen daher auch die Projektionen des Operators (41.5) dieselben Vertauschungsrelationen. Wir werden den Operator (41.5) als den *Operator für den Gesamtdrehimpuls* des Systems bezeichnen.

Die Wellenfunktionen (41.4) sind, wovon man sich leicht überzeugen kann, Eigenfunktionen des Operators für die Projektion des Gesamtdrehimpulses

$$\boldsymbol{J}_z = \boldsymbol{J}_z(1) + \boldsymbol{J}_z(2) \tag{41.6}$$

zu dem Eigenwert

$$J_z = \hbar m = \hbar(m_1 + m_2). \tag{41.7}$$

Der Operator für das Quadrat des Gesamtdrehimpulses

$$\mathfrak{J}^2 = \mathfrak{J}^2(1) + \mathfrak{J}^2(2) + 2\,\mathfrak{J}(1)\,\mathfrak{J}(2) \tag{41.8}$$

ist mit den Operatoren $\mathfrak{J}^2(1)$ und $\mathfrak{J}^2(2)$ vertauschbar; das Quadrat des Gesamtdrehimpulses kann daher gleichzeitig mit den Drehimpulsquadraten der einzelnen Teilsysteme bestimmte Werte haben. Die Funktionen (41.4) sind aber keine Eigenfunktionen des Operators (41.8); denn der dritte Summand in (41.8) vermischt die Zustände, für die sich m_1 und m_2 um 1 unterscheiden. Aus den Funktionen (41.4) kann man solche Linearkombinationen bilden, die Eigenfunktionen des Operators $\mathfrak{J}^2$ sind. Wegen der Linearität des Operators $\boldsymbol{J}_z$ sind diese Linearkombinationen gleichzeitig auch Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{J}_z$. Man kann somit einen Zustand des Systems mit bestimmten Werten des Quadrates des Gesamtdrehimpulses, der Projektion des Gesamtdrehimpulses und der Drehimpulsquadrate $\mathfrak{J}_1^2$ und $\mathfrak{J}_2^2$ in der Form

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1 m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j m) |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \tag{41.9}$$

schreiben. Hier sind die $(j_1 j_2 m_1 m_2 | jm)$ Koeffizienten, die den Beitrag der verschiedenen Funktionen (41.4) zu (41.9) angeben. Man bezeichnet sie als *Koeffi-*

zienten der Vektoraddition oder *Clebsch-Gordan-Koeffizienten.* Die Phasenfaktoren an den Funktionen (41.9) werden so gewählt, daß die Koeffizienten der Vektoraddition reell sind. Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten sind für ganzzahlige und halbzahlige Werte der Quantenzahlen $j_1 j_2 j$ definiert.

Tabellen dieser Koeffizienten kann man in speziellen Handbüchern finden.[1])

Aus (41.9) folgt, daß die Clebsch-Gordan-Koeffizienten die Transformationsmatrizen von der Darstellung, in der die Drehimpulsprojektionen der Teilsysteme gegeben sind, zu der Darstellung sind, in der der Gesamtdrehimpuls des Systems und dessen Projektion gegeben sind. Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten spielen in den Anwendungen der Quantenmechanik eine große Rolle; deshalb wollen wir hier die Grundeigenschaften dieser Koeffizienten behandeln, damit deren Verwendung für praktische Zwecke erleichtert wird.

Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten sind nur unter der Bedingung

$$m = m_1 + m_2 \tag{41.10}$$

von Null verschieden. Die Summation über einen Index in der Summe (41.9) ist daher rein formal. Wegen $m_1 = m - m_2$ braucht man bei gegebenem m die Summation in (41.9) nur über m_2 zu erstrecken.

Zur Bestimmung der möglichen Werte der Quantenzahlen j für festgehaltene j_1 und j_2 untersuchen wir die möglichen Werte der Quantenzahl m. Aus (41.10) folgt für den größten Wert $m = j_1 + j_2$. Er ist in dem einzigen Zustand realisiert, der durch das Produkt der Funktionen $|j_1 j_1\rangle$ und $|j_2 j_2\rangle$ beschrieben wird. Dieser einzige Zustand hat die Quantenzahl $j = j_1 + j_2$. Der nächste Wert $m = j_1 + j_2 - 1$ kann durch eine Linearkombination zweier Funktionen vom Typ (41.4) erzeugt werden, nämlich aus

$$|j_1 j_1 - 1\rangle |j_2 j_2\rangle$$

und

$$|j_1 j_1\rangle |j_2 j_2 - 1\rangle .$$

Eine Linearkombination gehört zu $j = j_1 + j_2$, die andere zu $j = j_1 + j_2 - 1$. Dem Wert $m = j_1 + j_2 - 2$ entsprechen drei Linearkombinationen aus den drei Funktionen

$$|j_1 j_1 - 2\rangle |j_2 j_2\rangle, \quad |j_1 j_1 - 1\rangle |j_2 j_2 - 1\rangle \quad \text{und} \quad |j_1 j_1\rangle |j_2 j_2 - 2\rangle,$$

zu denen die drei Werte

$$j_1 + j_2, \quad j_1 + j_2 - 1 \quad \text{und} \quad j_1 + j_2 - 2$$

der Quantenzahl j gehören. Setzen wir diesen Prozeß fort, so sehen wir, daß bei jedem Schritt, d. h. bei einer Verringerung der Zahl m um 1, so lange ein neuer

---

[1]) Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten für $j_2 \leqq 2$ findet man im Buch von CONDON und SHORTLEY [9]. Dabei hat man zu beachten, daß die Bezeichnungen im Buche von CONDON und SHORTLEY von den Bezeichnungen in diesem Buche abweichen. Die am häufigsten verwendeten Bezeichnungen für die Clebsch-Gordan-Koeffizienten sind

$$(j_1 j_2 m_1 m_2 | jm) \equiv (j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 jm) \equiv C^{jm}_{j_1 m_1 j_2 m_2};$$

die Ableitung der allgemeinen Ausdrücke für die Clebsch-Gordan-Koeffizienten kann man in den Büchern [10], [11] und den Arbeiten [12] finden.

Wert für j auftritt, bis wir zu Werten gelangen, für die entweder $m_1 = -j_1$ oder $m_2 = -j_2$ ist. Der kleinste Wert ist also $j = |j_1 - j_2|$.

Für gegebene Werte j_1 und j_2 kann also die Quantenzahl j eine Folge von Werten durchlaufen, die sich jeweils um 1 unterscheiden und der Ungleichung

$$|j_1 - j_2| \leqq j \leqq j_1 + j_2 \tag{41.11}$$

genügen. Zu jedem Wert von j gehören $(2j+1)$ Werte $m = \pm j, \pm(j-1), \ldots$. Die Gesamtzahl der Zustände mit allen möglichen j-Werten ist demnach

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1), \tag{41.12}$$

d. h., sie ist gleich der Gesamtzahl der Zustände, die durch die Funktionen (41.4) beschrieben werden.

Die Ungleichung (41.11) kann man geometrisch als die Ungleichung interpretieren, der die drei Seiten eines Dreiecks gehorchen. In diesem Zusammenhang heißt die Ungleichung (41.11) häufig Dreiecksrelation oder Dreiecksungleichung und wird kurz in der Form

$$\triangle(j_1 j_2 j) \tag{41.13}$$

geschrieben. Die Zahlen j_1, j_2 und j gehen in die Dreiecksrelation (41.11) symmetrisch ein. Ist die Dreiecksbedingung (41.11) nicht erfüllt, dann sind die Clebsch-Gordan-Koeffizienten automatisch Null.

Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten $(j_1 j_2, m - m_2, m_2|jm)$ können als Matrizen dargestellt werden, deren Zeilen durch die Zahl j und deren Spalten durch die Zahl m_2 numeriert werden. In dieser Gestalt werden die Clebsch-Gordan-Koeffizienten gewöhnlich in Tabellen angegeben. Wenn j_3 die kleinste der Zahlen j_1 und j_2 ist, dann ist die Anzahl der Zeilen und Spalten gleich $2j_3 + 1$.

Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten erfüllen die folgenden Orthogonalitäts- und Normierungsbeziehungen:

$$\sum_{jm} (j_1 j_2 m_1 m_2|jm)(j_1 j_2 m_1' m_2'|jm) = \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'}, \tag{41.14}$$

$$\sum_{m_1 m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2|jm)(j_1 j_2 m_1 m_2|j'm') = \delta_{jj'} \delta_{mm'}. \tag{41.15}$$

Diese Orthogonalitätsrelationen entspringen der Unitarität der Transformation (41.9). Da die Clebsch-Gordan-Koeffizienten reell sind, wird die zu (41.9) inverse Transformation durch dieselben Transformationsfunktionen realisiert, d. h.

$$|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle = \sum_{jm} (j_1 j_2 m_1 m_2|jm) |j_1 j_2 jm\rangle. \tag{41.16}$$

Die Orthogonalitätseigenschaften der Clebsch-Gordan-Koeffizienten kann man auch durch die Gleichung ausdrücken:

$$\sum_{m_1 m} (j_1 j_2 m_1 m_2|jm)(j_1 j_2' m_1 m_2'|jm) = \frac{2j+1}{2j_2'+1} \delta_{j_2 j_2'} \delta_{m_2 m_2'} \tag{41.17}$$

Der Symmetrie der Dreiecksbedingung in den Quantenzahlen $j_1 j_2 j$ entsprechen einfache Beziehungen zwischen den Clebsch-Gordan-Koeffizienten für die Addi-

tion von Drehimpulsen in verschiedener Reihenfolge. Diese Beziehungen heißen *Symmetrierelationen.* Zum Beispiel ist

$$(j_1 j_2 m_1 m_2 | jm) = (-1)^{j_1+j_2-j} (j_2 j_1 m_2 m_1 | jm). \tag{41.18}$$

Aus (41.18) folgt unmittelbar die Beziehung zwischen den Wellenfunktionen

$$|j_1 j_2 jm\rangle = (-1)^{j_1+j_2-j} |j_2 j_1 jm\rangle. \tag{41.19}$$

Wir wollen noch eine nützliche Symmetrierelation angeben:

$$\begin{aligned}(i_1 j_2 m_1 m_2 | jm) &= (-1)^{j_1+j_2-j} (j_1 j_2, -m_1, -m_2 | j, -m) = \\ &= (-1)^{j_2+m_2} \sqrt{\frac{2j+1}{2j_1+1}} (jj_2, -m m_2 | j_1, -m_1) = \\ &= (-1)^{j_1-m_1} \sqrt{\frac{2j+1}{2j_2+1}} (j_1 j m_1, -m | j_2, -m_2).\end{aligned}$$

Schließlich schreiben wir noch einige Clebsch-Gordan-Koeffizienten explizit auf:

$$\left.\begin{aligned}&(j_1 jm, -m | 00) = (-1)^{j-m} \frac{\delta_{j_1 j}}{\sqrt{2j+1}}, \\ &(j 0 m 0 | jm) = (j_1 j_2 j_1 j_2 | j_1 + j_2, j_1 + j_2) = 1, \\ &(j 1 m 0 | jm) = \frac{m}{\sqrt{j(j+1)}}, (j 2 m 0 | jm) = \frac{3m^2 - j(j+1)}{\sqrt{j(j+1)(2j-1)(2j+3)}}.\end{aligned}\right\} \tag{41.20}$$

Manchmal verwendet man statt der Clebsch-Gordan-Koeffizienten zweckmäßiger die *Wignerschen 3j-Symbole*, die durch

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{j_1-j_2-m_3}}{\sqrt{2i_3+1}} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j_3, -m_3) \tag{41.21}$$

mit den Clebsch-Gordan-Koeffizienten zusammenhängen. Der Vorzug der Wignerschen $3j$-Symbole liegt in ihrer hohen Symmetrie. Sie sind nur unter den Bedingungen

$$m_1 + m_2 + m_3 = 0, \quad \triangle\, (j_1 j_2 j_3)$$

von Null verschieden. Der Wert der Wignerschen $3j$-Symbole bleibt bei einer geraden Anzahl von Vertauschungen der Spalten des Symbols unverändert. Bei ungeraden Permutationen der Spalten muß man das Symbol mit $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$ multiplizieren. Ferner gilt die Gleichung

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix}.$$

Wegen der Orthogonalität der Clebsch-Gordan-Koeffizienten erfüllen auch die $3j$-Symbole die Orthogonalitätsrelationen

$$\sum_{j_3 m_3} (2j_3+1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1' & m_2' & m_3 \end{pmatrix} = \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'}, \tag{41.22}$$

$$\sum_{m_1 m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3' \\ m_1 & m_2 & m_3' \end{pmatrix} = \frac{\delta_{j_3 j_3'} \delta_{m_3 m_3'}}{\sqrt{2j_3+1}}. \tag{41.23}$$

§ 42*. Vektoraddition dreier Drehimpulse. Racah-Koeffizienten

Sehen wir uns drei miteinander vertauschbare Operatoren $\mathfrak{J}(1)$, $\mathfrak{J}(2)$ und $\mathfrak{J}(3)$ an, zu denen die Eigenfunktionen $|j_1m_1\rangle$, $|j_2m_2\rangle$ und $|j_3m_3\rangle$ gehören und die drei Teilsysteme eines komplizierteren Systems beschreiben. Der Operator

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{J}(1) + \mathfrak{J}(2) + \mathfrak{J}(3) \tag{42.1}$$

ist dann ebenfalls ein Drehimpulsoperator. Dieser Operator wird als Operator des Gesamtdrehimpulses des Systems bezeichnet. Wendet man nacheinander die Ergebnisse des vorigen Paragraphen an, so kann man aus den Funktionen $|j_1m_1\rangle$, $|j_2m_2\rangle$ und $|j_3m_3\rangle$ für die Zustände der Teilsysteme mit bestimmten Werten j_1, j_2 und j_3 Wellenfunktionen konstruieren, die Eigenfunktionen der Operatoren $\mathfrak{J}^2$ und $\boldsymbol{J}_z$ zu den Eigenwerten

$$J^2 = \hbar^2 j(j+1) \quad \text{und} \quad J_z = \hbar m \tag{42.2}$$

sind. Diese Konstruktion kann man auf zwei verschiedenen Wegen vornehmen: *a)* man addiert zuerst $\mathfrak{J}(1)$ und $\mathfrak{J}(2)$ und zur Summe dann $\mathfrak{J}(3)$, und *b)* man addiert zuerst $\mathfrak{J}(2)$ und $\mathfrak{J}(3)$ und zu deren Summe $\mathfrak{J}(1)$.

Behandeln wir zunächst den Fall *a)*. Für die Summe von $\mathfrak{J}(1)$ und $\mathfrak{J}(2)$ haben wir

$$|j_1j_2j_{12}m_{12}\rangle = \sum |j_1m_1\rangle\, |j_2m_2\rangle\, (j_1j_2m_1m_2|j_{12}m_{12}), \quad m_{12} = m_1 + m_2.$$

Jetzt addieren wir $\mathfrak{J}(12)$ und $\mathfrak{J}(3)$ und finden

$$|(j_1j_2)\, j_{12}j_3jm\rangle = \\ = \sum_{m_1m_2} |j_1m_1\rangle |j_2m_2\rangle |j_3m_3\rangle\, (j_1j_2m_1m_2|j_{12}, m_1+m_2) \times (j_{12}j_3, m_1+m_2, m_3|jm). \tag{42.3}$$

Addiert man die Drehimpulse nach der Vorschrift *b)*, so erhält man

$$j_1(j_2j_3)\, j_{23}jm\rangle = \\ = \sum_{m_1m_2} |j_1m_1\rangle |j_2m_2\rangle |j_3m_3\rangle\, (j_2j_3m_2m_3|j_{23}, m_2+m_3) \times (j_1j_{23}m_1, m_2+m_3|jm). \tag{42.4}$$

Zur Vereinfachung der folgenden Schreibarbeit führen wir die Bezeichnungen

$$j_1 = a, \quad j_2 = b, \quad j_3 = c, \quad j = d, \quad j_{12} = e, \quad j_{23} = f,$$
$$m_1 = \alpha, \quad m_2 = \beta, \quad m_3 = \gamma, \quad m = \delta$$

ein; damit gehen (42.3) und (42.4) über in

$$|(ab)\, ecd\delta\rangle = \sum_{\alpha,\beta} |a\alpha\rangle |b\beta\rangle |c\gamma\rangle\, (ab\,\alpha\beta|e, \alpha+\beta)\, (ec, \alpha+\beta, \gamma|d\delta), \tag{42.3a}$$

$$|a(bc)\, fd\delta\rangle = \sum_{\alpha\beta} |a\alpha\rangle |b\beta\rangle |c\gamma\rangle\, (bc\beta\gamma|f, \beta+\gamma)\, (af\alpha, \beta+\gamma|d\delta). \tag{42.4a}$$

Die Funktionen (42.3a) und (42.4a) sind zwei mögliche Darstellungen des Zustands des Gesamtsystems mit den Eigenwerten (42.2), sie sind daher durch eine unitäre Transformation miteinander verknüpft:

$$|(ab)\, ecd\delta\rangle = \sum_f \langle (ab)\, ecd|a(bc)\, fd\rangle |a(bc)\, fd\delta\rangle. \tag{42.5}$$

Die Matrixelemente der unitären Transformation $\langle (ab)\, ecd | a(bc)\, fd\rangle$ hängen nicht von der magnetischen Quantenzahl δ ab. Sie können deshalb durch Produkte aus vier Clebsch-Gordan-Koeffizienten dargestellt werden. Um diesen Ausdruck zu finden, kehren wir (42.4a) um:

$$|a\alpha\rangle |b\beta\rangle |c\gamma\rangle = \sum_{fd'} |a(bc)\, fd'\delta\rangle\, (bc\beta\gamma|f, \beta+\gamma)\, (af\alpha, \beta+\gamma|d'\delta). \qquad (42.6)$$

Durch Einsetzen von (42.6) in (42.3a) ergibt sich

$$|(ab)\, ecd\delta\rangle = \\ = \sum_{fd'} (ab\alpha\beta|e, \alpha+\beta)\, (ec, \alpha+\beta, \gamma|d\delta)\, (bc\beta\gamma|f, \beta+\gamma) \times (af\alpha, \beta+\gamma|d'\delta) |a(bc) fd'\delta\rangle. \qquad (42.7)$$

Zustände, die sich in den Quantenzahlen des Gesamtdrehimpulses d unterscheiden, sind linear unabhängig; deshalb ist in (42.7) in der Summe über d' nur der Term mit $d = d'$ von Null verschieden. Aus dem Vergleich von (42.7) mit (42.5) finden wir weiter

$$\langle (ab)\, ecd | a(bc)\, fd\rangle = \\ = \sum_{\alpha\beta} (ab\alpha\beta|e, \alpha+\beta)\, (ec, \alpha+\beta, \gamma|d\delta) \times (bc\beta\gamma|f, \beta+\gamma)\, (af\alpha, \beta+\gamma|d\delta). \qquad (42.7\text{a})$$

Da die Clebsch-Gordan-Koeffizienten reell sind, sind auch die Matrixelemente der unitären Transformation (42.7a) reell. Statt dieser Matrixelemente benutzt man bei den Anwendungen gewöhnlich die *Racah-Koeffizienten* $W(abcd;\, ef)$, die durch (42.7a) und die Beziehung

$$W(abcd;\, ef) = \frac{\langle (ab)\, ecd | a(bc)\, fd\rangle}{\sqrt{(2e+1)\,(2f+1)}} \qquad (42.8)$$

definiert sind. Aus Realität und Unitarität der Transformationskoeffizienten (42.7a) folgt unmittelbar, daß die Racah-Koeffizienten der folgenden Unitaritätsrelation genügen:

$$\sum_{e} (2e+1)\,(2f+1)\, W(abcd;\, ef)\, W(abcd;\, eg) = \delta_{fg}. \qquad (42.9)$$

Aus den Definitionen (42.8) und (42.7a) folgt, daß die Racah-Koeffizienten nur dann von Null verschieden sind, wenn die Dreiecksrelationen

$$\triangle(abe), \quad \triangle(ecd), \quad \triangle(bcf), \quad \triangle(afd)$$

erfüllt sind. Aus den Symmetrieeigenschaften der Clebsch-Gordan-Koeffizienten folgen die Symmetrieeigenschaften der Racah-Koeffizienten:

$$\left.\begin{aligned} &W(abcd;\, ef) = W(badc;\, ef) = W(cdab;\, ef) = W(dcba;\, ef) = \\ &= W(cadb;\, fe) = W(bdac;\, fe) = W(dbca;\, fe) = W(acbd;\, fe), \\ &(-1)^{e+f-b-c}\, W(abcd;\, ef) = W(aefd;\, bc), \\ &(-1)^{e+f-a-d}\, W(abcd;\, ef) = W(befc;\, ad). \end{aligned}\right\} \qquad (42.10)$$

Aus den Definitionen (42.7a) und (42.8) kann man die nützliche Beziehung ableiten:

$$(ab\,\alpha\beta|e\,\alpha+\beta)\,(ed\,\alpha+\beta\delta|c\,\alpha+\beta+\delta)=$$
$$=\sum_f\sqrt{(2e+1)(2f+1)}\,(bd\beta\delta|f\beta+\delta)\,(af\,\alpha\beta+\delta|c\,\alpha+\beta+\delta)\,W(abcd;ef). \quad (42.11)$$

Wenn einer der sechs Parameter eines Racah-Koeffizienten gleich Null ist, kann dieser auf Grund der Symmetrieeigenschaften (42.10) auf die Koeffizienten

$$W(abcd;of)=\frac{(-1)^{b+c-f}\delta_{ab}\delta_{cd}}{\sqrt{(2a+1)(2c+1)}},$$
$$W(abco;ef)=\frac{\delta_{bf}\delta_{ce}}{\sqrt{(2e+1)(2f+1)}}$$

zurückgeführt werden.

Eine vollständigere Darstellung der Eigenschaften der Racah-Koeffizienten und deren numerische Werte kann man in den Übersichtsartikeln von Biedenharn, Blatt und Rose [13], A. Edmonds [14] und in dem Buch von Ljubarski [11] finden.

In einigen Arbeiten werden statt der Racah-Koeffizienten die von Wigner eingeführten $6j$-Symbole verwendet, die über die folgende Beziehung durch die Racah-Koeffizienten definiert sind:

$$\begin{Bmatrix} a & b & e \\ c & d & f \end{Bmatrix}=(-1)^{a+b+c+d}\,W(abcd;ef). \quad (42.12)$$

Die Wignerschen $6j$-Symbole haben sehr einfache Symmetrieeigenschaften. Man kann darin die Spalten beliebig vertauschen, ohne den Wert des $6j$-Symbols zu ändern. Der Wert des Symbols ändert sich auch dann nicht, wenn man zwei beliebige Elemente der oberen Zeile mit den beiden Elementen vertauscht, die in der unteren Zeile unmittelbar unter ihnen stehen.

§ 43*. Transformation der Eigenfunktionen der Drehimpulsoperatoren bei Drehungen der Koordinatenachsen

Die Eigenfunktionen $|jm\rangle$ des Drehimpulsoperators beschreiben die Zustände, in denen das Quadrat des Drehimpulses den Wert $\hbar^2 j(j+1)$ und die Projektion auf die z-Achse den Wert $\hbar m$ haben.

Bei einigen Anwendungen muß man die in einem Koordinatensystem xyz gegebenen Wellenfunktionen $|jm\rangle$ in ein neues Koordinatensystem $\xi\eta\zeta$ transformieren, das aus dem alten durch eine willkürliche Drehung um den Koordinatenursprung hervorgeht.

Jede beliebige Drehung des Koordinatensystems $\xi\eta\zeta$ gegenüber dem System xyz wird eindeutig durch drei Parameter bestimmt — durch die drei *Eulerschen Winkel* α, β und γ. Wir werden rechtshändige Koordinatensysteme verwenden und den Drehsinn einer Rechtsschraube als positiven Drehsinn festlegen. Zunächst

soll das System $\xi\eta\zeta$ mit dem System xyz übereinstimmen — Lage K. Die Eulerschen Winkel α, β und γ legen die drei nacheinander auszuführenden Drehungen fest, durch die das System $\xi\eta\zeta$ aus der Lage K in die Endlage K' übergeht. Diese drei Drehungen werden folgendermaßen realisiert (Abb. 8): *a)* Durch eine Drehung um den Winkel $\alpha(0 \leqq \alpha \leqq 2\pi)$; um die z-Achse gelangt das System in die Lage $K_1(x_1y_1z_1)$ — Operation $\boldsymbol{R}^z_\alpha$; *b)* durch Drehung um den Winkel $\beta(0 \leqq \beta \leqq \pi)$; um die neue y_1-Achse geht das System aus der Lage K_1 in die Lage $K_2(x_2y_2z_2)$ über — Operation $\boldsymbol{R}^{y_1}_\beta$; *c)* durch Drehung um den Winkel γ $(0 \leqq \gamma \leqq 2\pi)$; um die z_2-Achse, die mit der ζ-Achse übereinstimmt, wird das Koordinatensystem aus der Lage K_2 in die endgültige Lage K' übergeführt — Operation $\boldsymbol{R}^\zeta_\gamma$.

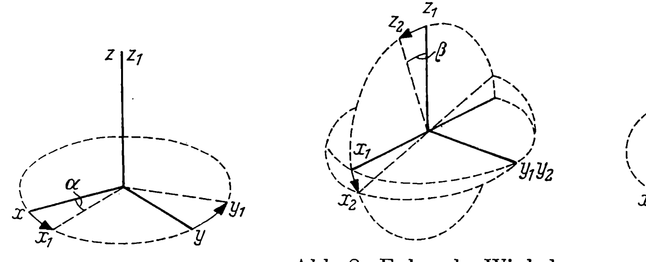


Abb. 8. Eulersche Winkel

In § 19 haben wir die Änderung der Wellenfunktionen infolge einer Verschiebung im Raum der Vektoren betrachtet, die die Lage der Systempunkte charakterisieren (Verschiebung des Körpers). Dabei sind die Basisvektoren, die das Koordinatensystem aufspannen, fest geblieben. Jetzt betrachten wir eine Transformation der Koordinaten eines im Raum festgehaltenen Körpers bei einer Drehung der Basisvektoren (Drehung der Koordinatenachsen).

Die Koordinaten der einzelnen Punkte mögen sich bei einer Drehung der Koordinatenachsen nach dem Gesetz

$$\mathfrak{r} \to \mathfrak{r}' = \boldsymbol{g}\mathfrak{r} \tag{43.1}$$

transformieren, wobei $\boldsymbol{g}$ ein linearer Operator ist.

Die neue Funktion der neuen Koordinaten muß in einem festen Punkt denselben Wert haben wie die alte Funktion der alten Koordinaten, d. h. $\psi'(\mathfrak{r}') = \psi(\mathfrak{r})$.

Wir ersetzen auf der rechten Seite dieser Gleichung mit Hilfe der zu (43.1) inversen Transformation $\mathfrak{r}$ durch $\mathfrak{r}'$ und bekommen

$$\psi'(\mathfrak{r}') = \psi(\boldsymbol{g}^{-1}\mathfrak{r}').$$

Das Transformationsgesetz für die Funktionen bei der Koordinatentransformation (43.1) ist demnach

$$\boldsymbol{R}_g\psi(\mathfrak{r}') = \psi'(\mathfrak{r}') = \psi(\boldsymbol{g}^{-1}\mathfrak{r}') = \psi(\mathfrak{r}). \tag{43.2}$$

Aus dem Vergleich von (43.2) mit der Transformation (19.4) entnehmen wir, daß sich die Funktionen bei Koordinatentransformationen infolge der Drehung des Koordinatensystems und infolge der Drehung des Körpers in gleicher Weise transformieren. Es muß aber folgendes beachtet werden: Wenn $\boldsymbol{g}$ der Operator

für die Koordinatentransformation bei Drehung der Koordinatenachsen und $\boldsymbol{S}$ der Operator für die Koordinatentransformation bei einer Drehung des Körpers sind, dann sind diese Operatoren zueinander invers. Zum Beispiel ist die Drehung der Koordinatenachsen um den Einheitsvektor $\mathfrak{n}$ und den Winkel φ einer Drehung des Körpers um den Winkel $-\varphi$ äquivalent. Bei der letzteren Drehung erfolgt nach § 19 die Transformation der Funktionen durch den Operator (19.11), wenn man darin $\alpha = -\varphi$ setzt. Die Änderung einer Funktion bei einer Drehung der Koordinatenachsen um den Winkel φ um den Einheitsvektor $\mathfrak{n}$ wird also durch den Operator

$$\boldsymbol{R}^{\mathfrak{n}}_{\varphi} = \exp\left\{\mathrm{i}\,\mathfrak{J}\mathfrak{n}\frac{\varphi}{\hbar}\right\} \tag{43.3}$$

bewirkt, wobei $\mathfrak{J}$ der Drehimpulsoperator ist.

Der Operator (43.3) transformiert die Wellenfunktion. Er wird durch den Drehwinkel φ und die Projektion des Drehimpulsoperators auf die Drehachse bestimmt. Bei einer Drehung der Koordinatenachsen um die drei Eulerschen Winkel werden demnach die Wellenfunktionen nacheinander drei Transformationen durch die folgenden Operatoren unterworfen: $\boldsymbol{R}^z_\alpha$ — den Operator für eine Drehung um den Winkel α um die z-Achse; den Operator $\boldsymbol{R}^y_\beta$ für eine Drehung um die neue Lage der y-Achse um den Winkel β und den Operator $\boldsymbol{R}^z_\gamma$ für eine Drehung um den Winkel γ um die neue Lage der z-Achse. Der Operator, der die Wellenfunktionen bei einer Drehung des Koordinatensystems um die drei Eulerschen Winkel transformiert, muß also die Gestalt

$$\boldsymbol{R}(\alpha, \beta, \gamma) = \boldsymbol{R}^z_\gamma \boldsymbol{R}^y_\beta \boldsymbol{R}^z_\alpha \tag{43.4}$$

haben mit

$$\boldsymbol{R}^z_\alpha = \mathrm{e}^{\mathrm{i}J_z\frac{\alpha}{\hbar}}, \quad \boldsymbol{R}^y_\beta = \mathrm{e}^{\mathrm{i}J_y\frac{\beta}{\hbar}}, \quad \boldsymbol{R}^z_\gamma = \mathrm{e}^{\mathrm{i}J_z\frac{\gamma}{\hbar}}. \tag{43.5}$$

Die zu (43.5) inverse Transformation wird durch Drehungen (in umgekehrter Reihenfolge) um die Winkel $-\gamma$, $-\beta$ und $-\alpha$ realisiert. Folglich wird die inverse Transformation durch den Operator bestimmt:

$$\boldsymbol{R}^{-1}(\alpha\beta\gamma) = \boldsymbol{R}^z_{-\alpha}\boldsymbol{R}^y_{-\beta}\boldsymbol{R}^z_{-\gamma} = \boldsymbol{R}^\dagger(\alpha\beta\gamma). \tag{43.6}$$

Die Operatoren (43.4) und (43.6) kommutieren mit dem Operator $\mathfrak{J}^2$. Wendet man diese Operatoren auf die Funktionen $|jm\rangle$ an, die Eigenfunktionen des Operators $\mathfrak{J}^2$ sind, dann transformieren sie diese in Linearkombinationen der Funktionen $|jm\rangle$ mit demselben Wert j, aber mit verschiedenen Werten für m. Demzufolge ist

$$\boldsymbol{R}(\alpha\beta\gamma)|jm\rangle = \sum_{m'} |jm'\rangle\,\langle jm'|\,\boldsymbol{R}(\alpha\beta\gamma)|jm\rangle. \tag{43.7}$$

Die Transformationskoeffizienten in (43.7) sind die Matrixelemente der Matrix einer endlichen Drehung in der j-Darstellung. Diese Matrixelemente sind Funktionen der Eulerschen Winkel. Man nennt sie gewöhnlich *Wignersche Funktionen, verallgemeinerte Kugelfunktionen* oder *D-Funktionen* und führt die Bezeichnungen ein:

$$D^j_{mm'}(\alpha\beta\gamma) \equiv \langle jm'|\boldsymbol{R}(\alpha\beta\gamma)|jm\rangle. \tag{43.8}$$

Bei einer Drehung des Koordinatensystems werden die Koordinaten $r\theta\varphi$ eines festgehaltenen Punktes in die Koordinaten $r\theta'\varphi'$ transformiert. In der Gleichung (43.7) sind die Funktionen $|jm\rangle$ Funktionen der Winkel im gedrehten Koordinatensystem. Das kann man explizit mit Hilfe der Ausdrücke $\langle\theta'\varphi'|jm\rangle$ und $\langle\theta'\varphi'|jm'\rangle$ schreiben. Auf Grund von (43.2) haben wir

$$\boldsymbol{R}(\alpha\beta\gamma)\,\langle\theta'\varphi'|jm\rangle = \langle\theta\varphi|jm\rangle.$$

Diesen Ausdruck setzen wir zusammen mit (43.8) in (43.7) ein und finden endgültig

$$\langle\theta\varphi|jm\rangle = \sum_k D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma)\,\langle\theta'\varphi'|jk\rangle. \tag{43.9}$$

Wie man leicht zeigen kann, ist die Matrix für eine endliche Drehung mit den Matrixelementen (43.8) unitär, d. h. $(\mathbf{D}^j)^\dagger\mathbf{D}^j = \mathbf{I}$ oder $(\mathbf{D}^j)^\dagger = (\mathbf{D}^j)^{-1}$.

Ausführlicher geschrieben bedeutet die Unitarität der D-Funktion

$$\sum_m D^{*j}_{mk} D^j_{mk'} = \sum_m D^{*j}_{km} D^j_{k'm} = \delta_{kk'}. \tag{43.10}$$

Unter Verwendung von (43.10) erhalten wir für die zu (43.9) inverse Transformation

$$\langle\theta'\varphi'|jk\rangle = \sum_m \langle\theta\varphi|jm\rangle\, D^{*j}_{mk}. \tag{43.11}$$

Wir schreiben die Funktionen $\langle\theta\varphi|jm\rangle = \Phi_{jm}(\theta\varphi)$ als einspaltige Matrizen $\Phi_j(\theta,\varphi) = (\Phi_{jm})$ mit $2j+1$ Zeilen, die sich durch die Werte von m unterscheiden. So gelangen wir für die Transformationen (43.9) und (43.11) zu der Matrixschreibweise

$$\Phi_j(\theta\varphi) = \mathbf{D}^j\Phi_j(\theta'\varphi'), \quad \Phi_j(\theta'\varphi') = (\mathbf{D}^j)^\dagger\Phi_j(\theta\varphi).$$

Wir berücksichtigen, daß die Funktionen $|jm\rangle$ Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{J}_z$ sind, beachten die Definition (43.8) und können die Matrix $\mathbf{D}^j$ für eine endliche Drehung explizit durch die Eulerschen Winkel ausdrücken:

$$D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\alpha}\, d^j_{mk}(\beta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}k\gamma}, \tag{43.12}$$

wobei

$$d^j_{mk}(\beta) = D^j_{mk}(0\beta 0) = \left\langle jk \left| \mathrm{e}^{\mathrm{i}J_y\frac{\beta}{\hbar}} \right| jm\right\rangle \tag{43.13}$$

reelle Matrixelemente sind.

Die Matrix für eine endliche Drehung ist für $j=1$

$$\mathbf{d}^1(\beta) = (d^1_{mk}(\beta)) = \begin{pmatrix} \frac{1+\cos\beta}{2} & -\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} & \frac{1-\cos\beta}{2} \\ \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} & \cos\beta & -\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} \\ \frac{1-\cos\beta}{2} & \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} & \frac{1+\cos\beta}{2} \end{pmatrix}. \tag{43.14}$$

Für $j = 1/2$ kann man die Matrix für eine endliche Drehung $d^{1/2}_{mk}(\beta)$ in der Form

$$\mathbf{d}^{1/2}(\beta) = \left(d^{1/2}_{mk}(\beta)\right) = \pm \begin{pmatrix} \cos\frac{\beta}{2} & -\sin\frac{\beta}{2} \\ \sin\frac{\beta}{2} & \cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix} \tag{43.14a}$$

schreiben. Die beiden Vorzeichen treten in (43.14a) deshalb auf, weil

$$\left(d^{1/2}_{mk}(\beta)\right) = -\left(d^{1/2}_{mk}(\beta + 2\pi)\right)$$

ist. Ferner sehen wir, daß alle Matrizen $\mathbf{d}^j(\beta)$ aus der Matrix $\mathbf{d}^{1/2}$ und den Clebsch-Gordan-Koeffizienten gewonnen werden können. Der Ausdruck (43.14a) wird in § 63 hergeleitet werden. Die Matrix $\mathbf{d}^j(\beta)$ ist reell und unitär, daher ist sie eine orthogonale Matrix:

$$\left(d^j_{mk}(\beta)\right) = \left(d^j_{km}(\beta)\right)^{-1} = \left(d^j_{km}(-\beta)\right).$$

Wir geben noch einige Eigenschaften der Matrixelemente $d^j_{mk}(\beta)$ an:

$$d^j_{mk}(\beta) = (-1)^{k-m} d^j_{km}(\beta) = (-1)^{k-m} \mathrm{d}^j_{mk}(-\beta) = (-1)^{k-m} \mathrm{d}^j_{-m-k}(\beta).$$

Schließlich vermerken wir noch eine Beziehung für den Spezialfall $\beta = \pi$

$$d^j_{mk}(\pi) = (-1)^{j-k} \delta_{k,-m}. \tag{43.15}$$

Aus den oben angegebenen Ausdrücken und (43.12) folgt insbesondere

$$D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma) = (-1)^{k-m} D^{*j}_{-m,-k}(\alpha\beta\gamma). \tag{43.16}$$

Ist entweder m oder k gleich Null, dann reduzieren sich die Matrixelemente $D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma)$ für ganzzahlige Werte $j = l$ auf die Kugelfunktionen

$$\left.\begin{aligned} D^l_{m0}(\alpha\beta 0) &= \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\, Y_{lm}(\beta\alpha), \\ D^l_{0k}(0\beta\gamma) &= (-1)^k \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\, Y_{lk}(\beta\gamma). \end{aligned}\right\} \tag{43.17}$$

Insbesondere ist

$$D^l_{00}(0\beta 0) = P_l(\cos\beta).$$

Auf Grund der Beziehungen (43.17) kann man die Matrixelemente der Matrix für eine endliche Drehung auch *verallgemeinerte Kugelfunktionen* j-ter Ordnung nennen.

Um die Schreibweise zu vereinfachen, führen wir eine abgekürzte Bezeichnung für die Gesamtheit der drei Eulerschen Winkel ein: $\vartheta \equiv (\alpha, \beta, \gamma)$. Die Drehung $\vartheta = \vartheta_2\vartheta_1$ sei das Ergebnis der beiden nacheinander ausgeführten Drehungen (Reihenfolge: zuerst ϑ_1 und anschließend ϑ_2). Dann gilt die Gleichung

$$\sum_k D^j_{mk}(\vartheta_2)\, D^j_{km'}(\vartheta_1) = D^j_{mm'}(\vartheta_2\vartheta_1), \tag{43.18}$$

die besagt, daß die Matrizen D^j_{mk} eine Darstellung der dreidimensionalen Drehgruppe sind. Darstellungen mit ganzzahligen Werten $j = l$ sind eindeutig. Darstellungen mit halbzahligen Werten für j sind zweideutig: Zu jedem j-Wert gibt

es zwei Matrixelemente, die sich durch das Vorzeichen unterscheiden (s. zum Beispiel den Fall (43.14a)).

Für $j = l$ und $m = m' = 0$ folgt aus (43.18) das Additionstheorem für die Kugelfunktionen:

$$\sum_m Y_{lm}^*(\theta\varphi)\, Y_{lm}(\theta'\varphi') = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos\omega)$$

mit

$$\cos\omega = \cos\theta\cos\theta' + \sin\theta\sin\theta'\cos(\varphi - \varphi').$$

Bei verschiedenen Anwendungen hat man Produkte aus mehreren verallgemeinerten Kugelfunktionen verschiedener Ordnung zu berechnen. Diese Produkte kann man immer mit Hilfe der Clebsch-Gordan-Koeffizienten durch Linearkombinationen der verallgemeinerten Kugelfunktionen selbst ausdrücken, wenn man die Gleichung

$$D^{j_1}_{m_1k_1}(\vartheta)D^{j_2}_{m_2k_2}(\vartheta) = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (j_1j_2m_1m_2|jm)\, D^j_{mk}(\vartheta)\, (j_1j_2k_1k_2|jk) \tag{43.19}$$

verwendet. Aus den Eigenschaften der Clebsch-Gordan-Koeffizienten (s. § 41) folgt, daß in (43.19) $m = m_1 + m_2$ und $k = k_1 + k_2$ sind.

Unter Ausnutzung der Orthogonalitätseigenschaften der Clebsch-Gordan-Koeffizienten (§ 41) kann man die Gleichung (43.19) umkehren

$$D^j_{mk}(\vartheta) = \sum_{m_1k_1} (j_1j_2m_1m_2|jm)\, D^{j_1}_{m_1k_1}(\vartheta)D^{j_2}_{m_2k_2}(\vartheta)\, (j_1j_2k_1k_2|jk). \tag{43.20}$$

Mit Hilfe der Formel (43 20) kann man verallgemeinerte Kugelfunktionen höherer Ordnung aus den Funktionen niedrigerer Ordnung berechnen, insbesondere aus $D^{1/2}_{mk}$. Zum Beispiel können wir unter Verwendung von (43.14a) aus den Matrixelementen

$$D^{1/2}_{mk}(\alpha\beta\gamma) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\alpha}\, \mathrm{d}^{1/2}_{mk}(\beta)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}k\gamma}$$

die Matrixelemente $D^1_{mk}(\alpha\beta\gamma)$ ausrechnen. Zur Illustration berechnen wir das Matrixelement D^1_{11}. Wir verwenden (43.20) und den Wert $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}|11\right) = 1$ und bekommen

$$D^1_{11} = \left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}|11\right)^2 (D^{1/2}_{1/2\,1/2})^2 = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha}\cos^2\frac{\beta}{2}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\gamma} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha}\frac{1+\cos\beta}{2}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\gamma}.$$

Bei den physikalischen Anwendungen muß man vielfach Integrale über Produkte verallgemeinerter Kugelfunktionen berechnen. Wir wollen zeigen, wie diese auszurechnen sind. Wir führen die abgekürzte Bezeichnung

$$\int \mathrm{d}\vartheta \cdots \equiv \int_0^\pi \sin\beta\,\mathrm{d}\beta \int_0^{2\pi}\mathrm{d}\alpha \int_0^{2\pi}\mathrm{d}\gamma \ldots \tag{43.21}$$

ein und bemerken zunächst

$$\int D^j_{mk}(\vartheta)\,\mathrm{d}\vartheta = \int_0^\pi \mathrm{d}^j_{mk}(\beta)\sin\beta\,\mathrm{d}\beta \int_0^{2\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\alpha}\,\mathrm{d}\alpha \int_0^{2\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k\gamma}\,\mathrm{d}\gamma = 8\pi^2\delta_{j0}\delta_{m0}\delta_{k0}. \tag{43.22}$$

Mit diesem Ergebnis und der Formel (43.19) kann man das Integral

$$\int D^{*j}_{mk}(\vartheta)\, D^{j'}_{m'k'}(\vartheta)\, \mathrm{d}\vartheta = \int (-1)^{k-m} D^{j}_{-m-k}\, D^{j'}_{m'k'}\, \mathrm{d}\vartheta = \frac{8\pi^2}{2j+1}\,\delta_{jj'}\,\delta_{mm'}\,\delta_{kk'} \qquad (43.23)$$

ausrechnen. Unter Verwendung von (43.19) und (43.23) kann man ferner das Integral

$$\int D^{*J}_{MK}(\vartheta)\, D^{j_1}_{m_1k_1}(\vartheta)\, D^{j_2}_{m_2k_2}(\vartheta)\, \mathrm{d}\vartheta = \frac{8\pi^2}{2J+1}\,(j_1j_2m_1m_2|JM)\,(j_2j_2k_1k_2|JK) \qquad (43.24)$$

berechnen.

Die verallgemeinerten Kugelfunktionen sind aber nicht nur die irreduziblen Darstellungen der dreidimensionalen Drehgruppe, mit denen man die Eigenfunktionen der Drehimpulsoperatoren von einem Koordinatensystem in ein anderes, gegenüber dem ersten gedrehten Koordinatensystem transformieren kann. Wie wir in den folgenden Paragraphen sehen werden, spielen sie auch bei der Beschreibung der Rotation eines starren Körpers eine große Rolle.

§ 44*. Die verallgemeinerten Kugelfunktionen als Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators

Die im vorigen Paragraphen behandelten verallgemeinerten Kugelfunktionen $D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma)$ beschreiben die endlichen Drehungen des Koordinatensystems $\xi\eta\zeta$ um die Eulerschen Winkel relativ zum Laborsystem xyz. Wir verbinden mit dem Koordinatensystem $\xi\eta\zeta$ einen starren Körper. Die Lage des starren Körpers in bezug auf das Koordinatensystem xyz wird dann durch die drei Eulerschen Winkel α, β und γ festgelegt. Da die verallgemeinerten Kugelfunktionen D^j_{mk} die endlichen Drehungen der Koordinatenachsen $\xi\eta\zeta$ gegenüber dem Laborsystem xyz beschreiben, werden auch die Drehungen des starren Körpers durch die Funktionen $D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma)$ beschrieben.

$\mathfrak{L}$ sei der Drehimpulsoperator für den starren Körper und wirke auf die Eulerschen Winkel. Die Projektionen des Operators $\mathfrak{L}$ auf die Koordinatenachsen xyz gehorchen den üblichen Vertauschungsregeln

$$[\boldsymbol{L}_x, \boldsymbol{L}_y] = \mathrm{i}\hbar \boldsymbol{L}_z, \;\ldots . \qquad (44.1)$$

Kennt man die Eigenwerte des Operators $\mathfrak{J}$ für den Drehimpuls eines Teilchens in den durch die Funktionen $|jm\rangle$ beschriebenen Zuständen, dann kann man berechnen, wie der Operator $\mathfrak{L}$ auf die D-Funktionen wirkt. Dazu führen wir ein Hilfsteilchen ein, das mit dem starren Körper nicht verbunden ist. Der Drehimpulsoperator $\mathfrak{J}$ wirkt nur auf die Winkelvariablen θ', φ' des Teilchens, die in dem körperfesten System $\xi\eta\zeta$ gemessen werden. Die Funktionen $\langle\theta'\varphi'|jm\rangle$ seien die Eigenfunktionen von $\mathfrak{J}^2$ und $\boldsymbol{J}_\xi$. Relativ zum Koordinatensystem xyz wird die Bewegung des Teilchens durch die Funktionen $\langle\theta\varphi|jm\rangle$ beschrieben. Der Zusammenhang zwischen diesen Funktionen wird nach (43.9) durch eine D-Funktion vermittelt:

$$\langle\theta\varphi|jm\rangle = \sum_k D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma)\,\langle\theta'\varphi'|jk\rangle . \qquad (44.2)$$

Wir wollen das körperfeste Koordinatensystem um den Einheitsvektor $\mathfrak{n}$ als Achse um einen infinitesimalen Winkel δ drehen. Bei einer solchen Drehung transformieren sich die Wellenfunktionen D gemäß (19.11) nach dem Gesetz

$$(D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma))' = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathfrak{L}\mathfrak{n}\frac{\delta}{\hbar}} D^j_{mk} \approx \left(1 - \mathrm{i}\mathfrak{L}\mathfrak{n}\frac{\delta}{\hbar}\right) D^j_{mk}. \tag{44.3}$$

Die Wellenfunktionen $\langle\theta\varphi|jm\rangle$, die in bezug auf das raumfeste System xyz definiert sind, ändern sich dabei nicht

$$\langle\theta\varphi|jm\rangle' = \langle\theta\varphi|jm\rangle. \tag{44.4}$$

Die Funktionen $\langle\theta'\varphi'|jm\rangle$ sind im System $\xi\eta\zeta$ definiert, ihre Änderung bei einer Drehung wird daher durch den Operator (43.3) bestimmt:

$$\langle\theta'\varphi'|jk\rangle' = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathfrak{J}\mathfrak{n}\frac{\delta}{\hbar}} \langle\theta'\varphi'|jk\rangle \approx \left(1 + \mathrm{i}\mathfrak{J}\mathfrak{n}\frac{\delta}{\hbar}\right) \langle\theta'\varphi'|jk\rangle. \tag{44.5}$$

Nach der Drehung wird aus der Beziehung (44.2)

$$\langle\theta\varphi|jm\rangle' = \sum_k (D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma))' \langle\theta'\varphi'|jk\rangle'.$$

In diese Gleichung setzen wir (44.3)—(44.5) ein und erhalten nach einigen einfachen Umformungen die Gleichung

$$\sum_k |jk\rangle (\mathfrak{n}\mathfrak{L}) D^j_{mk} = \sum_k D^j_{mk}(\mathfrak{n}\mathfrak{J})|jk\rangle. \tag{44.6}$$

Zeigt der Vektor $\mathfrak{n}$ in ζ-Richtung, dann wird aus (44.6)

$$\sum_k |jk\rangle \boldsymbol{L}_\zeta D^j_{mk} = \sum_k D^j_{mk}\boldsymbol{J}_\zeta|jk\rangle. \tag{44.7}$$

Da $|jk\rangle$ eine Eigenfunktion des Operators $\boldsymbol{J}_\zeta$ ist, d. h. wegen

$$\boldsymbol{J}_\zeta|jk\rangle = \hbar k|jk\rangle,$$

haben wir

$$\sum_k |jk\rangle (\boldsymbol{L}_\zeta D^j_{mk} - \hbar k D^j_{mk}) = 0.$$

Diese Gleichung muß für beliebige $|jk\rangle$ erfüllt sein, deshalb ist

$$\boldsymbol{L}_\zeta D^j_{mk} = \hbar k D^j_{mk}. \tag{44.8}$$

Statt $\boldsymbol{L}_\xi$, $\boldsymbol{L}_\eta$, $\boldsymbol{J}_\xi$ und $\boldsymbol{J}_\eta$ betrachtet man besser die Linearkombinationen

$$\boldsymbol{J}_{-1} = \boldsymbol{J}^\dagger_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\boldsymbol{J}_\xi - \mathrm{i}\boldsymbol{J}_\eta), \quad \boldsymbol{J}_1 = -\boldsymbol{J}_+ = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\boldsymbol{J}_\xi + \mathrm{i}\boldsymbol{J}_\eta), \tag{44.9}$$

$$\boldsymbol{L}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\boldsymbol{L}_\xi - \mathrm{i}\boldsymbol{L}_\eta), \quad \boldsymbol{L}_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\boldsymbol{L}_\xi + \mathrm{i}\boldsymbol{L}_\eta). \tag{44.10}$$

Aus (44.6) erhalten wir dann

$$\sum_k |jk\rangle \boldsymbol{L}_1 D^j_{mk} = \sum_k D^j_{mk}\boldsymbol{J}_1|jk\rangle. \tag{44.11}$$

Mit (44.9) und (40.22) kann man die rechte Seite dieser Gleichung umformen in

$$\sum_k |jk\rangle \boldsymbol{L}_1 D^j_{mk} = -\hbar \sum_k D^j_{mk} \left[\frac{(j-k)(j+k+1)}{2}\right]^{1/2} |j, k+1\rangle .$$

Auf der rechten Seite ersetzen wir den Summationsindex k durch $k' = k + 1$ und erhalten nach einfachen Umformungen

$$\boldsymbol{L}_1 D^j_{mk} = -\hbar \left[\frac{(j+k)(j-k+1)}{2}\right]^{1/2} D^j_{mk-1} . \tag{44.12}$$

Es ergibt sich somit

$$\boldsymbol{L}_{-1} D^j_{mk} = \hbar \left[\frac{(j-k)(j+k+1)}{2}\right]^{1/2} D^j_{mk+1} . \tag{44.13}$$

Die Operatoren $\boldsymbol{L}_{-1}$, $\boldsymbol{L}_0 = \boldsymbol{L}_\zeta$ und $\boldsymbol{L}_1$ werden als *sphärische Projektionen* des Operators $\mathfrak{L}$ auf die Koordinatenachsen $\xi\eta\zeta$ bezeichnet. Mittels (44.10) finden wir

$$\boldsymbol{L}_\xi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\boldsymbol{L}_{-1} - \boldsymbol{L}_1), \quad \boldsymbol{L}_\eta = \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}} (\boldsymbol{L}_{-1} + \boldsymbol{L}_1). \tag{44.14}$$

Unter Verwendung von (44.12), (44.13) und (44.14) kann man leicht feststellen, wie die Operatoren $\boldsymbol{L}_\xi$ und $\boldsymbol{L}_\eta$ auf die verallgemeinerten Kugelfunktionen D^j_{mk} wirken.

Wir wenden die Operatoren $\boldsymbol{L}_{-1}$ und $\boldsymbol{L}_1$ auf (44.12) und (44.13) an und bekommen

$$\boldsymbol{L}_1 \boldsymbol{L}_{-1} D^j_{mk} = -\frac{(j-k)(j+k+1)}{2} \hbar^2 D^j_{mk}, \tag{44.15}$$

$$\boldsymbol{L}_{-1} \boldsymbol{L}_1 D^j_{mk} = -\frac{(j+k)(j-k+1)}{2} \hbar^2 D^j_{mk}. \tag{44.16}$$

Von (44.15) subtrahieren wir die Gleichung (44.16) und finden

$$[\boldsymbol{L}_1, \boldsymbol{L}_{-1}] D^j_{mk} = \hbar^2 k D^j_{mk} .$$

Unter Berücksichtigung von (44.8) ergibt sich aus der letzten Gleichung die Vertauschungsrelation

$$[\boldsymbol{L}_1, \boldsymbol{L}_{-1}] = \hbar \boldsymbol{L}_\zeta . \tag{44.17}$$

In (44.17) setzen wir die Ausdrücke (44.10) ein und finden die Vertauschungsregeln

$$[\boldsymbol{L}_\xi, \boldsymbol{L}_\eta] = -\mathrm{i}\hbar \boldsymbol{L}_\zeta, \ldots ,$$

die sich durch das Vorzeichen von den Vertauschungsregeln (44.1) für die Projektionen von $\mathfrak{L}$ auf die Koordinatenachsen xyz unterscheiden. Addition von (44.15) und (44.16) ergibt

$$(\boldsymbol{L}_1 \boldsymbol{L}_{-1} + \boldsymbol{L}_{-1} \boldsymbol{L}_1) D^j_{mk} = -[j(j+1) - k^2] D^j_{mk} . \tag{44.18}$$

Aus (44.10) folgt

$$\boldsymbol{L}_1 \boldsymbol{L}_{-1} + \boldsymbol{L}_{-1} \boldsymbol{L}_1 = -(\boldsymbol{L}_\xi^2 + \boldsymbol{L}_\eta^2) .$$

Mit (44.8) und (44.18) haben wir daher

$$\boldsymbol{L}^2 D^j_{mk} = (\boldsymbol{L}^2_\xi + \boldsymbol{L}^2_\eta + \boldsymbol{L}^2_\zeta)\, D^j_{mk} = \hbar^2 j(j+1)\, D^j_{mk}. \tag{44.19}$$

Bei der Untersuchung, wie die Projektionen $\boldsymbol{L}_x$, $\boldsymbol{L}_y$ und $\boldsymbol{L}_z$ des Operators $\mathfrak{L}$ auf die verallgemeinerten Kugelfunktionen wirken, setzen wir nun voraus, daß das bei der Ableitung der Gleichung (44.6) eingeführte Hilfsteilchen mit dem Körper starr verbunden ist. Der Operator $\mathfrak{J}$ wirkt dann nur auf die Funktionen $\langle\theta\varphi|jm\rangle$. Die D-Funktionen transformieren sich in diesem Falle bei einer Drehung des Systems $\xi\eta\zeta$ um den Einheitsvektor $\mathfrak{n}$ um den infinitesimalen Winkel δ wie oben nach der Regel (44.3). Es sind aber

$$\langle\theta'\varphi'|jm\rangle' = \langle\theta'\varphi'|jm\rangle, \tag{44.20}$$

$$\langle\theta\varphi|jm\rangle' \approx \left(1 - \mathrm{i}\mathfrak{n}\mathfrak{J}\frac{\delta}{\hbar}\right)\langle\theta\varphi|jm\rangle. \tag{44.21}$$

Das Minuszeichen in (44.21) hängt damit zusammen, daß eine Drehung des Körpers um den Winkel δ einer Drehung des Koordinatensystems xyz um den Winkel $-\delta$ äquivalent ist. Durch Einsetzen von (44.3), (44.20) und (44.21) in die Gleichung

$$\langle\theta\varphi|jm\rangle' = \sum_k (D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma))'\,\langle\theta'\varphi'|jk\rangle'$$

erhalten wir

$$(\mathfrak{n}\mathfrak{J})\,\langle\theta\varphi|jm\rangle = \sum_k \langle\theta'\varphi'|jk\rangle\,(\mathfrak{n}\mathfrak{L})\,D^j_{mk}. \tag{44.22}$$

Wenn $\mathfrak{n}$ in der z-Achse liegt und $\boldsymbol{J}_z|jm\rangle = \hbar m|jm\rangle$ ist, folgt aus (44.22)

$$\sum_k |jk\rangle\,\boldsymbol{L}_z D^j_{mk} = \hbar m|jm\rangle.$$

Auf der rechten Seite der erhaltenen Gleichung setzen wir den Ausdruck (44.2) ein und überzeugen uns, daß sie unter der Bedingung

$$\boldsymbol{L}_z D^j_{mk} = \hbar m D^j_{mk} \tag{44.23}$$

erfüllt ist. Weiter bilden wir die Operatoren

$$\boldsymbol{J}^0_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\boldsymbol{J}_x - \mathrm{i}\boldsymbol{J}_y),\quad \boldsymbol{J}^0_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\boldsymbol{J}_x + \mathrm{i}\boldsymbol{J}_y), \tag{44.24}$$

$$\boldsymbol{L}^0_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\boldsymbol{L}_x - \mathrm{i}\boldsymbol{L}_y),\quad \boldsymbol{L}^0_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\boldsymbol{L}_x + \mathrm{i}\boldsymbol{L}_y). \tag{44.25}$$

Mit Hilfe von (40.7) und (40.22) bekommen wir

$$\boldsymbol{J}^0_{\pm 1}|jm\rangle = \mp\hbar\left[\frac{(j\mp m)\,(j\pm m+1)}{2}\right]^{1/2}|j, m\pm 1\rangle. \tag{44.26}$$

(44.26) setzen wir in (44.22) ein und finden mit (44.2)

$$\sum_k |jk\rangle \boldsymbol{L}^0_{\pm 1} D^j_{mk} \pm \hbar \left[\frac{(j \mp m)(j \pm m + 1)}{2}\right]^{1/2} |j, m \pm 1\rangle =$$

$$= \sum_k |jk\rangle \left[\boldsymbol{L}^0_{\pm 1} D^j_{mk} \pm \hbar \left[\frac{(j \mp m)(j \pm m + 1)}{2}\right]^{1/2} D^j_{m \pm 1, k}\right] = 0.$$

Demzufolge ist

$$\boldsymbol{L}^0_{\pm 1} D^j_{mk} = \mp \hbar \left[\frac{(j \mp m)(j \pm m + 1)}{2}\right]^{1/2} D^j_{m \pm 1, k}. \tag{44.27}$$

Die Formeln (44.8), (44.19) und (44.23) besagen, daß die verallgemeinerten Kugelfunktionen D^j_{mk} Eigenfunktionen der Operatoren $\mathfrak{L}^2$, $\boldsymbol{L}_z$ und $\boldsymbol{L}_\zeta$ sind mit den Eigenwerten: $\hbar^2 j(j+1)$ für das Quadrat des Drehimpulses, $\hbar m$ für die Projektion des Drehimpulses auf die z-Achse des Laborsystems und $\hbar k$ für die Projektion des Drehimpulses auf die ζ-Achse des rotierenden Koordinatensystems.

In der Ortsdarstellung werden die Projektionen des Operators $\mathfrak{L}$ auf die x-, y- und z-Achse folgendermaßen durch die Eulerschen Winkel ausgedrückt:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{L}_x &= -i\hbar \left(\sin\alpha \frac{\partial}{\partial\beta} + \operatorname{ctg}\beta \cos\alpha \frac{\partial}{\partial\alpha} + \frac{\cos\alpha}{\sin\beta} \frac{\partial}{\partial\gamma}\right), \\ \boldsymbol{L}_y &= -i\hbar \left(\cos\alpha \frac{\partial}{\partial\beta} - \operatorname{ctg}\beta \sin\alpha \frac{\partial}{\partial\alpha} - \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} \frac{\partial}{\partial\gamma}\right), \\ \boldsymbol{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\alpha}. \end{aligned}\right\} \tag{44.28}$$

Der Operator für das Quadrat des Drehimpulses ist dabei

$$\boldsymbol{L}^2 = -\hbar^2 \left\{\frac{1}{\sin\beta} \frac{\partial}{\partial\beta} \left(\sin\beta \frac{\partial}{\partial\beta}\right) + \frac{1}{\sin^2\beta} \left[\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} + 2\cos\beta \frac{\partial^2}{\partial\alpha\, \partial\gamma} + \frac{\partial^2}{\partial\gamma^2}\right]\right\}. \tag{44.29}$$

Die Projektion des Drehimpulsoperators $\mathfrak{L}$ auf die ζ-Achse hat die Gestalt

$$\boldsymbol{L}_\zeta = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\gamma}.$$

Die Gleichungen (44.8), (44.19) und (44.23) geben die Eigenfunktionen der Operatoren $\mathfrak{L}^2$, $\boldsymbol{L}_z$ und $\boldsymbol{L}_\xi$ bis auf einen konstanten Faktor an:

$$|jmk\rangle = \psi^j_{mk}(\alpha\beta\gamma) = N_j D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma). \tag{44.30}$$

Der Faktor N_j wird aus der Normierungsvorschrift für die Wellenfunktion (44.30) bestimmt:

$$\langle j'm'k'|jmk\rangle \equiv \int \psi^{*j}_{mk} \psi^{j'}_{m'k'} \sin\beta \, d\beta \, d\alpha \, d\gamma = \delta_{jj'} \delta_{mm'} \delta_{kk'}. \tag{44.31}$$

Setzen wir (44.30) in (44.31) ein und benutzen (43.23), so finden wir

$$N_j = \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}}.$$

Mit Hilfe von (44.8), (44.12) und (44.13) kann man leicht die Matrixelemente (für $m' = m$) für die sphärischen Projektionen des Drehimpulsoperators $\mathfrak{L}$ berechnen:

$$\langle jk|\boldsymbol{L}_0|jk\rangle = \langle jk|\boldsymbol{L}_\zeta|jk\rangle = \hbar k, \tag{44.32}$$

$$\langle j, k+1|\boldsymbol{L}_{-1}|jk\rangle = -\langle jk|\boldsymbol{L}_1|j, k+1\rangle = \hbar\left[\frac{(j-k)(j+k+1)}{2}\right]^{1/2}. \tag{44.33}$$

Aus den Matrixelementen (44.33) finden wir mit den Beziehungen (44.14) die Matrixelemente für die Projektionen der Drehimpulse auf Achsen des kartesischen Koordinatensystems

$$\langle j, k+1|\boldsymbol{L}_\xi|jk\rangle = \langle jk|\boldsymbol{L}_\xi|j, k+1\rangle = \frac{\hbar}{2}\sqrt{(j-k)(j+k+1)}. \tag{44.34}$$

$$\langle j, k+1|\boldsymbol{L}_\eta|jk\rangle = -\langle jk|\boldsymbol{L}_\eta|j, k+1\rangle = \frac{i\hbar}{2}\sqrt{(j-k)(j+k+1)}. \tag{44.35}$$

Unter Verwendung der Matrixelemente (44.32), (44.34) und (44.35) kann man leicht die Matrixelemente für die Quadrate der Operatoren bestimmen:

$$\langle jk|\boldsymbol{L}_\zeta^2|jk\rangle = \hbar^2 k^2 \tag{44.36}$$

$$\langle jk|\boldsymbol{L}_\xi^2|jk\rangle = \langle jk|\boldsymbol{L}_\eta^2|jk\rangle = \frac{\hbar^2}{2}[j(j+1) - k^2], \tag{44.37}$$

$$\langle j, k+2|\boldsymbol{L}_\xi^2|jk\rangle = -\langle j, k+2|\boldsymbol{L}_\eta^2|jk\rangle = = \frac{\hbar^2}{4}\sqrt{(j-k)(j-k-1)(j+k+1)(j+k+2)}. \tag{44.38}$$

§ 45. Rotation eines starren Körpers. Symmetrischer Kreisel

Ein starrer Körper ist ein System, dessen innerer Zustand (Form, Gleichgewichtslage der Teilchen usw.) unveränderlich ist. Der Begriff des starren Körpers ist eine Idealisierung für die Eigenschaften einiger Systeme, die sich bei kleinen äußeren Störungen wie starre Körper verhalten. Die Möglichkeit dieser Idealisierung ist ein Ausdruck der quantenmechanischen Eigenschaften von Systemen: Wenn die Energie der äußeren Einwirkung kleiner als die Anregungsenergie des ersten inneren Niveaus des Systems ist, dann wird sich das System im Grundzustand befinden. Zu derartigen Systemen gehören zum Beispiel die Moleküle und die Atomkerne.

In diesem Zusammenhang taucht das Problem auf, die Bewegung idealisierter Systeme — starrer Körper — zu untersuchen. Die Bewegung eines starren Körpers kann man in eine fortschreitende Bewegung des Gesamtkörpers und eine Rotation des Körpers um den Massenmittelpunkt aufteilen. In diesem und im folgenden Paragraphen werden wir die Rotation eines starren Körpers um einen festgehaltenen Punkt behandeln, der mit dem Massenmittelpunkt zusammenfallen soll.

Wir verbinden mit dem starren Körper ein Koordinatensystem $\xi\eta\zeta$. Die Orientierung des Körpers wird dann durch die drei Eulerschen Winkel α, β und γ festgelegt, die die Lage des Systems $\xi\eta\zeta$ in bezug auf das Laborsystem xyz charakterisieren. Sind die Koordinatenachsen in die Hauptträgheitsachsen des starren Körpers gelegt, dann wird die klassische Rotationsenergie des starren Körpers durch die Formel

$$E = \frac{1}{2}\left(\frac{L_\xi^2}{I_\xi} + \frac{L_\eta^2}{I_\eta} + \frac{L_\zeta^2}{I_\zeta}\right) \tag{45.1}$$

gegeben; I_ξ, I_η und I_ζ sind dabei die Hauptträgheitsmomente des starren Körpers, L_ξ, L_η und L_ζ die Projektionen des Drehimpulses auf die ξ-, η- bzw. ζ-Achse. Der Hamilton-Operator ergibt sich aus (45.1), indem man die klassischen Drehimpulse durch die entsprechenden Operatoren $\boldsymbol{L}_\xi$, $\boldsymbol{L}_\eta$ und $\boldsymbol{L}_\zeta$ ersetzt. Diese Operatoren müssen gleich den im vorigen Paragraphen behandelten Operatoren $\boldsymbol{L}_\xi$, $\boldsymbol{L}_\eta$ und $\boldsymbol{L}_\zeta$ sein, die die Drehung des Systems $\xi\eta\zeta$ gegenüber dem System xyz charakterisieren.

Die Berechnung der Energie eines rotierenden starren Körpers ist auf diese Weise auf die Bestimmung der Eigenwerte des Operators

$$\boldsymbol{H} = \frac{1}{2}\left(a\boldsymbol{L}_\xi^2 + b\boldsymbol{L}_\eta^2 + c\boldsymbol{L}_\zeta^2\right) \tag{45.2}$$

zurückgeführt worden; dabei sind $a = I_\xi^{-1}$, $b = I_\eta^{-1}$ und $c = I_\zeta^{-1}$. Die Operatoren $\boldsymbol{L}_\xi$, $\boldsymbol{L}_\eta$ und $\boldsymbol{L}_\zeta$ gehorchen den Vertauschungsrelationen

$$[\boldsymbol{L}_\xi, \boldsymbol{L}_\eta] = -\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{L}_\zeta, \ \ldots . \tag{45.3}$$

Ein starrer Körper mit drei gleichen Trägheitsmomenten $a = b = c = 1/I$ wird als *Kugelkreisel* bezeichnet. In diesem Falle ist der Hamilton-Operator (45.2) einfach

$$\boldsymbol{H} = \frac{\mathfrak{L}^2}{2I}. \tag{45.3a}$$

Die Eigenfunktionen des Energieoperators stimmen demnach mit den Eigenfunktionen des Operators für das Drehimpulsquadrat $\mathfrak{L}^2$ überein, die wir im vorigen Paragraphen behandelt haben. Die Eigenwerte des Hamilton-Operators sind

$$E_j = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I}, \qquad j = 0, 1, \ldots . \tag{45.4}$$

Zu jedem Eigenwert (45.4) gehören $(2j + 1)^2$ Eigenfunktionen

$$|jk\rangle = \psi_{mk}^j(\alpha\beta\gamma) = \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}}\, D_{mk}^j(\alpha\beta\gamma) \tag{45.5}$$

mit

$$k, m = 0, \pm 1, \ldots, \pm j.$$

Ein starrer Körper mit einer mehr als zweizähligen Symmetrieachse hat zwei gleiche Trägheitsmomente. Ein solcher Körper heißt *symmetrischer Kreisel.* Es sei zum Beispiel $a = b \neq c$; dann kann man (45.2) in der Form

$$\boldsymbol{H} = \frac{1}{2}\left\{a\mathfrak{L}^2 + (c - a)\,\boldsymbol{L}_\zeta^2\right\} \tag{45.6}$$

schreiben. Die Wellenfunktionen (45.5) sind auch die Eigenfunktionen des Operators (45.6). Die Energieeigenwerte sind

$$E_{j|k|} = \frac{\hbar^2}{2} \{aj(j+1) + (c-a) k^2\}. \tag{45.7}$$

Zu jedem j-Wert gehören $(j+1)$ Niveaus mit verschiedenen Energien für $|k| = 0, 1, \ldots, j$. Die Energieniveaus (45.7) sind von der Quantenzahl m und vom Vorzeichen der Quantenzahl k unabhängig. Für $k \neq 0$ liegt also eine $2(2j+1)$-fache Entartung vor. Die zweifache Entartung im Vorzeichen von k, d. h. im Vorzeichen der Projektion des Drehimpulses, hängt mit der Invarianz des Hamilton-Operators (45.2) gegenüber einer Spiegelung an einer Ebene zusammen, die die Symmetrieachse (Kreiselachse) enthält. Wir bezeichnen den Operator für diese Spiegelung mit $\boldsymbol{P}_v$. Eine zweimalige Anwendung des Operators $\boldsymbol{P}_v$ entspricht der Identität, daher sind die Eigenwerte des Operators $\boldsymbol{P}_v$ gleich ± 1. Die Wellenfunktionen (45.5) sind keine Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{P}_v$. Man kann aber aus den Funktionen (45.5) leicht Linearkombinationen bilden, die gleichzeitig Eigenfunktionen des Operators (45.2) und des Operators $\boldsymbol{P}_v$ sind. Wie man leicht zeigt, sind solche Funktionen für $k \neq 0$

$$|jk+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|jk\rangle + |j, -k\rangle], \tag{45.8}$$

$$|jk-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|jk\rangle - |j, -k\rangle]. \tag{45.9}$$

Bei einer Spiegelung an einer Ebene, die die Kreiselachse enthält, ändern die Funktionen $|jk-\rangle$ ihr Vorzeichen, die Funktionen $|jk+\rangle$ ändern ihr Vorzeichen dabei nicht. Für $k = 0$ gibt es nur eine Art von Funktionen

$$|j0\rangle = |j0+\rangle = \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}}\, D^j_{m0}. \tag{45.10}$$

§ 46*. Rotation eines starren Körpers. Asymmetrischer Kreisel

Sind alle drei Trägheitsmomente eines starren Körpers voneinander verschieden, $a \neq b \neq c$, dann bezeichnet man den starren Körper als asymmetrischen Kreisel. Die stationären Zustände eines asymmetrischen Kreisels werden durch die Quantenzahl j charakterisiert, die den Gesamtdrehimpuls angibt. Die Wellenfunktionen (45.5) sind aber keine Eigenfunktionen des Hamilton-Operators (45.2), weil die Anwendung der Operatoren $\boldsymbol{L}_\xi$ und $\boldsymbol{L}_\eta$ nach (44.34) und (44.35) die Quantenzahl k der Wellenfunktion D^j_{mk} ändert. Man kann die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators (45.2) zu einem Gesamtdrehimpuls mit der Quantenzahl j als Linearkombination der Funktionen (45.5) ansetzen:

$$\psi_j = \sum_k g_k |jk\rangle. \tag{46.1}$$

Diesen Ausdruck setzen wir in die Schrödinger-Gleichung $(\boldsymbol{H} - E)\,\psi_j = 0$ mit dem Operator (45.2) ein und erhalten ein Gleichungssystem mit $2j + 1$ Gleichungen

$$\sum_{k'} \{\langle jk|\boldsymbol{H}|jk'\rangle - E\delta_{kk'}\}\, g_{k'} = 0. \tag{46.2}$$

Die Bedingung für die Lösbarkeit dieses Systems liefert eine Gleichung $2j + 1$-ten Grades in E. Die Wurzeln der erhaltenen Gleichung bestimmen die Energieniveaus des asymmetrischen Kreisels zu dem Drehimpuls j.

Unter Verwendung der Ausdrücke für die Matrixelemente (44.36)—(44.38) kann man leicht die Matrixelemente des Operators (45.2) berechnen, die sich mit den Wellenfunktionen (45.5) ergeben

$$\langle jk|\boldsymbol{H}|jk\rangle = \frac{\hbar^2}{4}\{(a+b)\,[j(j+1) - k^2] + 2ck^2\}, \tag{46.3}$$

$$\langle jk+2|\boldsymbol{H}|jk\rangle = \langle jk|\boldsymbol{H}|jk+2\rangle =$$
$$= (a-b)\frac{\hbar^2}{8}\sqrt{(j-k)\,(j-k-1)\,(j+k+1)\,(j+k+2)}. \tag{46.4}$$

Nach (46.4) enthalten die Matrixelemente des Operators $\boldsymbol{H}$ nur Zustände mit k-Werten, die sich um 2 unterscheiden. Die Linearkombination (46.1) zerfällt daher in zwei unabhängige Teile: Ein Teil enthält nur die Funktionen $|jk\rangle$ mit geradzahligen k-Werten, der andere nur die Funktionen mit ungeradzahligen k-Werten. Eine weitere Vereinfachung der Rechnungen ist nur unter Ausnutzung der Symmetrieeigenschaften des Systems möglich. Es vereinfacht sich dabei nicht nur die Lösung, sondern wir erhalten auch eine Möglichkeit, die Rotationszustände nach den irreduziblen Darstellungen der entsprechenden Symmetriegruppe zu klassifizieren (§ 20).

Der Hamilton-Operator (45.2) und die Vertauschungsrelationen (45.3) bleiben bei den Transformationen der Symmetriegruppe D_2 invariant. Die Gruppe D_2 (Tabelle 9) enthält außer der Identität drei Drehungen um den Winkel π um die drei kartesischen Koordinatenachsen. Bei jeder solchen Drehung ändern zwei der drei Operatoren $\boldsymbol{L}_\xi$, $\boldsymbol{L}_\eta$ und $\boldsymbol{L}_\zeta$ ihr Vorzeichen.

Tabelle 9

Charaktere der irreduziblen Darstellungen der Gruppe D_2

D_2	e	C_ξ^2	C_η^2	C_ζ^2
A	1	1	1	1
B_1	1	−1	−1	1
B_2	1	−1	1	−1
B_3	1	1	−1	−1

Die Matrixelemente des Operators (45.2), die mit Funktionen zu verschiedenen irreduziblen Darstellungen der Gruppe D_2 gebildet werden, sind Null. Deshalb zerfällt das Gleichungssystem (46.2) in ein System unabhängiger Gleichungen, die jeweils zu einer irreduziblen Darstellung der Gruppe D_2 gehören.

Die verallgemeinerten Kugelfunktionen D^j_{mk} und damit auch die Funktionen (45.5) transformieren sich bei Transformationen, die den Symmetrieelementen der Gruppe D_2 entsprechen, folgendermaßen:

$$C_\zeta^2 D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma) = D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma + \pi) = (-1)^k D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma). \tag{46.5}$$

Ferner ist

$$C_\eta^2 D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma) = (-1)^{j-k} D^j_{m,-k}(\alpha\beta\gamma). \tag{46.6}$$

Der letzte Ausdruck ergibt sich auch, wenn man sich an die Definition der Funktion (43.12) erinnert und die Beziehung (43.15) heranzieht. Tatsächlich ist

$$C_\eta^2 D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma) = D^j_{mk}(\alpha, \beta + \pi, -\gamma) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha m} \sum_{k'} d^j_{mk'}(\beta)\, d^j_{k'k}(\pi)\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\gamma k} = \\ = (-1)^{j-k} D^j_{m,-k}(\alpha, \beta, \gamma).$$

Auf diese Weise erhalten wir

$$C_\xi^2 D^j_{mk}(\alpha\beta\gamma) = D^j_{mk}(-\alpha, \beta + \pi, \gamma) = (-1)^j D^j_{m,-k}(\alpha\beta\gamma). \tag{46.7}$$

Beachtet man die Eigenschaften der Transformation (46.5)—(46.7), so kann man aus den Funktionen (45.8)—(45.10) auch solche Linearkombinationen bilden, die sich nach den irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe D_2 transformieren. Der einfachste Fall entspricht $j = 1$. In diesem Falle transformieren sich die Funktionen (45.8)—(45.10) selbst nach den irreduziblen Darstellungen der Gruppe D_2

$$\psi_1(1) = |10\rangle \qquad \text{— Darstellung } B_1.$$

$$\psi_2(1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|11\rangle + |1-1\rangle) \text{— Darstellung } B_2.$$

$$\psi_3(1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|11\rangle - |1-1\rangle) \text{— Darstellung } B_3.$$

Da alle drei Funktionen zu verschiedenen Darstellungen der Gruppe gehören, wird die Rotationsenergie der drei möglichen Zustände mit dem Spin 1 (von der Entartung in der Quantenzahl m wollen wir hier absehen) durch die Mittelwerte von $\boldsymbol{H}$ bestimmt. Wir verwenden die Matrixelemente (46.3) und (46.4) und haben

$$E_1(1) = \langle 10|\boldsymbol{H}|10\rangle = \frac{\hbar^2}{2}(a + b),$$

$$E_2(1) = \langle 11|\boldsymbol{H}|11\rangle + \langle 11|\boldsymbol{H}|1-1\rangle = \frac{\hbar^2}{2}(a + c),$$

$$E_3(1) = \langle 11|\boldsymbol{H}|11\rangle - \langle 11|\boldsymbol{H}|1-1\rangle = \frac{\hbar^2}{2}(b + c).$$

Das Energieniveau $E_1(1)$ entspricht der irreduziblen Darstellung B_1, die die gleiche Symmetrie in bezug auf die ξ- und η-Achse hat; die Energie wird daher durch eine Formel gegeben, die in den Trägheitsmomenten I_ξ und I_η symmetrisch ist.

Mit dem Wert $j = 2$ gibt es fünf stationäre Zustände; die zugehörigen Wellenfunktionen können folgendermaßen geschrieben werden:

$$\left.\begin{aligned}
\psi_1(2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|22\rangle - |2-2\rangle) && \text{— Darstellung } B_1,\\
\psi_2(2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|21\rangle - |2-1\rangle) && \text{— Darstellung } B_2,\\
\psi_3(2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|21\rangle + |2-1\rangle) && \text{— Darstellung } B_3,\\
\psi_{4,5}(2) &= |20\rangle\, g_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}(|22\rangle + |2-2\rangle)\, g_2 && \text{— Darstellung } A;
\end{aligned}\right\} \tag{46.8}$$

g_1 und g_2 sind Koeffizienten, die später bestimmt werden. Zu jeder irreduziblen Darstellung B_1, B_2 und B_3 gehört nur eine Funktion. Die Energie dieser Zustände kann daher unmittelbar unter Verwendung der Matrixelemente (46.3) und (46.4) berechnet werden:

$$E_1(2) = \langle 22|\boldsymbol{H}|22\rangle = \frac{\hbar^2}{2}(a + b + 4c) \quad \text{— Darstellung } B_1,$$

$$E_2(2) = \frac{\hbar^2}{2}(a + c + 4b) \quad \text{— Darstellung } B_2,$$

$$E_3(2) = \frac{\hbar^2}{2}(c + b + 4a) \quad \text{— Darstellung } B_3.$$

Zur irreduziblen Darstellung A gehören zwei Funktionen (46.8), die sich durch die Werte der Koeffizienten g_1 und g_2 unterscheiden. Setzen wir die Funktion $\psi_{4,5}$ aus (46.8) in die Schrödinger-Gleichung ein, so erhalten wir zwei Gleichungen zur Bestimmung dieser Koeffizienten

$$[\langle 20|\boldsymbol{H}|20\rangle - E]\, g_1 + \sqrt{2}\langle 20|\boldsymbol{H}|22\rangle\, g_2 = 0,$$
$$\sqrt{2}\langle 20|\boldsymbol{H}|22\rangle\, g_1 + [\langle 22|\boldsymbol{H}|22\rangle - E]\, g_2 = 0.$$

Wir nehmen die Werte der Matrixelemente aus (46.3) und (46.4) und finden aus der Lösbarkeitsbedingung des erhaltenen Gleichungssystems eine Gleichung zweiter Ordnung zur Bestimmung der Energieniveaus

$$\begin{vmatrix} \frac{3}{2}\hbar^2(a+b) - E & \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar^2(a-b) \\ \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar^2(a-b) & \frac{\hbar^2}{2}(a+b+4c) - E \end{vmatrix} = 0. \tag{46.9}$$

Die Lösung dieser Gleichung ergibt

$$E_{4,5}(2) = \hbar^2\left\{(a+b+c) \pm \sqrt{(a+b+c)^2 - 3(ab+ac+bc)}\right\}. \tag{46.10}$$

Von den sieben Zuständen zu $j = 3$ gehört nur ein Zustand zur irreduziblen Darstellung A. Die zugehörige Funktion hat die Gestalt

$$\psi_1(3) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|32\rangle - |3-2\rangle),$$

und die Energie ist

$$E_1(3) = 2\hbar^2(a + b + c). \quad (46.11)$$

Es ist interessant, daß die Energie dieses Zustandes die Summe der Energien der beiden Zustände mit dem Drehimpuls $j = 2$ zur irreduziblen Darstellung A ist:

$$E_1(3) = E_4(2) + E_5(2).$$

Zu jeder der drei anderen irreduziblen Darstellungen (B_1, B_2, B_3) gehören zwei Funktionen für Zustände mit dem Drehimpuls $j = 3$. Die Energien dieser Zustände ergeben sich aus Gleichungen zweiten Grades.

VII. NÄHERUNGSVERFAHREN ZUR BERECHNUNG DER EIGENWERTE UND DER EIGENFUNKTIONEN VON OPERATOREN

§ 47. Störungstheorie in stationären Zuständen mit diskretem Spektrum

Eine exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung, die die Energie der stationären Zustände von Systemen bestimmt, ist nur für einige sehr einfache Potentialfelder möglich, die zu idealisierten Systemen gehören (s. Kapitel V und VI). Bei der Untersuchung realer atomarer und nuklearer Systeme muß man Näherungsverfahren zur Berechnung der Eigenwerte und der Eigenfunktionen der Hamilton-Operatoren verwenden. Infolge der Entwicklung der elektronischen Rechenautomaten haben numerische Methoden zur Lösung quantenmechanischer Probleme in der letzten Zeit eine große Bedeutung erlangt. Solche Methoden werden in der Spezialliteratur behandelt. In diesem Buch befassen wir uns nur mit analytischen Methoden zur näherungsweisen Bestimmung der Eigenwerte und Eigenfunktionen realer Systeme, die sich nicht sehr von idealisierten Systemen mit bekannter exakter Lösung unterscheiden. In diesem Falle kann man die Näherungsmethoden auf die Berechnung von Korrekturen zur exakten Lösung reduzieren. Die allgemeine Methode zur Berechnung solcher Korrekturen ist die *Störungstheorie*.

In diesem Paragraphen werden wir die Störungstheorie für stationäre Probleme mit diskretem Spektrum behandeln. Wir nehmen an, daß der Hamilton-Operator eines quantenmechanischen Systems in zwei Summanden zerlegt werden kann:

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{V}; \tag{47.1}$$

$\boldsymbol{H}_0$ soll der Hamilton-Operator eines idealisierten Problems mit bekannter exakter Lösung sein; $\boldsymbol{V}$ sei klein und wird als *Störoperator* bezeichnet. Der Störoperator kann ein Teil des Hamilton-Operators sein, der in dem idealisierten Problem nicht berücksichtigt worden ist, oder die potentielle Energie einer äußeren Einwirkung (äußeren Feldes). Das Ziel der Störungstheorie ist die Angabe von Formeln für die Energie und die Wellenfunktionen der stationären Zustände. Diese Formeln werden die bekannten Energien E_n^0 und die bekannten Wellenfunktionen φ_n des „ungestörten" Systems enthalten, das durch den Hamilton-Operator $\boldsymbol{H}_0$ beschrieben wird.

Wir wollen jetzt annehmen, daß in dem ungestörten Problem keine Entartung auftritt; es gelte

$$\boldsymbol{H}_0 \varphi_n = E_n^0 \varphi_n. \tag{47.2}$$

Ferner sei

$$\boldsymbol{V} = \lambda \boldsymbol{W} \tag{47.3}$$

mit einem kleinen dimensionslosen Parameter λ. Die Bestimmung der Eigenfunktionen und der Eigenwerte des Operators (47.1) führt dann auf die Lösung

der Gleichung

$$(\boldsymbol{H}_0 + \lambda \boldsymbol{W})\, \psi = E\, \psi. \tag{47.4}$$

Wir gehen von der Ortsdarstellung zur Energiedarstellung über. Als Basissystem verwenden wir die Eigenfunktionen des ungestörten Hamilton-Operators. Dann ist

$$\psi = \sum_n a_n \varphi_n, \tag{47.5}$$

und die Gleichung (47.4) reduziert sich auf ein unendliches algebraisches Gleichungssystem:

$$(E - E_m^0)\, a_m = \lambda \sum_n W_{mn} a_n; \tag{47.6}$$

$W_{mn} = \langle \varphi_m | \boldsymbol{W} | \varphi_n \rangle$ sind die Matrixelemente des Störoperators $\boldsymbol{W}$.

Zur Berechnung der Korrekturen von Energie und Wellenfunktion des stationären Zustandes mit der Quantenzahl l setzen wir

$$E = E_l^0 + \lambda E_l^{(1)} + \lambda^2 E_l^{(2)} + \ldots,$$
$$a_m = \delta_{ml} + \lambda a_m^{(1)} + \lambda^2 a_m^{(2)} + \ldots.$$

Diese Reihen führen wir in (47.6) ein und bekommen das Gleichungssystem

$$[E_l^0 - E_m^0 + \lambda E_l^{(1)} + \lambda^2 E_l^{(2)} + \cdots]\, [\delta_{ml} + \lambda a_m^{(1)} + \cdots] = \lambda \sum_n W_{mn}\, [\delta_{nl} + \lambda a_n^{(1)} + \cdots].$$

Wir setzen $m = l$ und setzen die Glieder mit gleichen Potenzen von λ gleich, so erhalten wir die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} E_l^{(1)} &= W_{ll}, \\ E_l^{(2)} + E_l^{(1)} a_l^{(1)} &= \sum_n W_{ln} a_n^{(1)}, \\ \cdots&\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{47.7}$$

Für $m \neq l$ finden wir in gleicher Weise

$$\left.\begin{aligned} a_m^{(1)}(E_l^0 - E_m^0) &= W_{ml}, \quad m \neq l, \\ E_l^{(1)} a_m^{(1)} + (E_l^0 - E_m^0)\, a_m^{(2)} &= \sum_n W_{mn} a_n^{(1)}, \\ \cdots&\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{47.8}$$

Aus (47.7) folgt für die Energie des Systems in erster Näherung die Formel

$$E = E_l^0 + \lambda E_l^{(1)} = E_l^0 + \lambda W_{ll} = E_l^0 + V_{ll}. \tag{47.9}$$

Die Korrektur zur Energie ist also in erster Näherung gleich dem Mittelwert des Störoperators $\boldsymbol{V}$ im Zustand mit der Wellenfunktion φ_l nullter Näherung. Verwenden wir die erste Gleichung von (47.8), (47.3) und (47.5), so finden wir die Wellenfunktion des Zustands l in erster Näherung:

$$\psi_l = \varphi_1 + \lambda a_l^{(1)} \varphi_l + \sum_{m \neq l} \frac{V_{ml}}{E_l^0 - E_m^0}\, \varphi_m.$$

Die Größe $\lambda a_l^{(1)}$ wird aus der Normierungsvorschrift für diese Funktion bestimmt. Die Funktionen φ_l sind normiert, deshalb folgt aus der Normierungsvorschrift bis auf Glieder der Größenordnung λ^2 die Gleichung

$$a_l^{(1)} + a_l^{*(1)} = 0.$$

Die Wellenfunktionen sind nur bis auf einen Phasenfaktor bestimmt; daher kann man die $a_l^{(1)}$ reell wählen und muß dann $a_l^{(1)} = 0$ setzen, um die letzte Gleichung zu erfüllen. In erster Näherung wird die Lösung also durch die Gleichung

$$\psi_l = \varphi_l + \sum_{m \neq l} \frac{V_{ml}}{E_l^0 - E_m^0} \varphi_m \tag{47.10}$$

gegeben. Setzen wir weiter den Wert für $a_n^{(1)}$ aus der ersten Gleichung (47.8) in die zweite Gleichung (47.7) ein, so finden wir die Korrektur zur Energie in zweiter Näherung

$$E_l^{(2)} = \sum_{n \neq l} \frac{W_{ln} W_{nl}}{E_l^0 - E_n^0}.$$

In zweiter Näherung ergibt sich also für die Energie die Formel

$$E_l = E_l^0 + V_{ll} + \sum_{\substack{n \\ n \neq l}} \frac{|V_{ln}|^2}{E_l^0 - E_n^0}. \tag{47.11}$$

Aus (47.11) ist zu entnehmen, daß die Korrektur zweiter Ordnung zum Energieniveau des Grundzustandes (d. h., wenn $E_l^0 < E_n^0$ ist) immer negativ ist.

Bei praktischen Anwendungen der Störungstheorie verwendet man gewöhnlich die erste Näherung für die Wellenfunktionen und die zweite Näherung für die Energie. In einigen Fällen muß man aber auch höhere Ordnungen der Störungstheorie verwenden.

Die oben angegebene Methode der Störungstheorie ist nur dann brauchbar, wenn die Reihe der sukzessiven Approximationen konvergiert. Eine notwendige Bedingung dafür ist, daß jede folgende Korrektur gegenüber der vorhergehenden klein ist. Man kann also die Bedingung für die Anwendbarkeit der Störungstheorie in der Form

$$|V_{lm}| \ll |E_l^0 - E_m^0| \quad \text{für alle} \quad m \neq l \tag{47.12}$$

schreiben. Die Störungstheorie kann demnach dann verwendet werden, wenn die nichtdiagonalen Matrixelemente des Störoperators $\boldsymbol{V}$ gegenüber dem absoluten Betrag der Differenz der entsprechenden ungestörten Energiewerte klein sind. Um die Verwendung der Störungstheorie zu illustrieren, berechnen wir die Energieänderung eines Elektrons im Coulomb-Feld $-\frac{Ze^2}{r}$ in erster Näherung, wenn die Kernladung um 1 vergrößert wird (β-Zerfall des Kerns). In diesem Falle ist der Störoperator

$$\boldsymbol{V} = -\frac{e^2}{r} = -\frac{e^4 \mu}{\hbar^2} \frac{1}{\varrho}, \tag{47.13}$$

wenn ϱ der Abstand des Elektrons vom Kern in atomaren Maßeinheiten ist. Nach (47.9) ist die Energieänderung im Zustand (nl) in erster Näherung gleich dem Mittelwert von (47.13) im Zustand nl

$$\Delta E = -\frac{e^4\mu}{\hbar^2}\left\langle nl\left|\frac{1}{\varrho}\right|nl\right\rangle.$$

Der Mittelwert des Operators $1/\varrho$ ist nach (38.17 c) gleich Z/n^2, also ist

$$\Delta E = -\frac{e^4\mu Z}{\hbar^2 n^2}.$$

Dieser Wert ist mit dem exakten Wert vergleichbar. Erinnern wir uns, daß die Energie eines Elektrons im Coulomb-Feld durch die Formel (38.15) gegeben wird, so haben wir

$$\Delta E_{\text{exakt}} = -\frac{e^4\mu}{\hbar^2 n^2}\left(Z+\frac{1}{2}\right).$$

§ 48*. Bedingungen für die Anwendbarkeit der Störungstheorie

Wie in § 47 gezeigt worden ist, besteht die Störungstheorie in einer Aufspaltung des Hamilton-Operators eines physikalischen Systems in zwei Teile — ein Teil (H_0) entspricht einem vereinfachten (ungestörten) System, der andere Teil wird als Störung angesehen. Kann man von dem zweiten Teil einen kleinen Zahlenfaktor λ abtrennen, dann erhält man mit der Störungstheorie eine Potenzreihe in λ als Lösung des Problems. Falls diese Reihe konvergiert, kann man das Problem mit beliebiger vorgebbarer Genauigkeit lösen. Der Beweis der Konvergenz der Störungsreihe ist für die meisten Probleme von praktischem Interesse sehr kompliziert. In einigen Fällen ergeben die ersten Näherungen der Störungstheorie auch dann gute Ergebnisse, wenn die Reihe der Störungstheorie divergiert.

In § 47 haben wir gesehen: Die Ungleichung (47.12) ist eine notwendige Bedingung für die Anwendbarkeit der Störungstheorie zur Berechnung des Zustandes mit der Quantenzahl l; d. h., die Differenz zwischen dem betreffenden Energieniveau und allen anderen ungestörten Energieniveaus muß gegenüber der Energieänderung infolge der Störung groß sein. Im Zusammenhang damit darf das l-te Niveau nicht entartet sein, weil sonst die fragliche Energiedifferenz im ungestörten Problem gleich Null wäre. Die Formeln (47.10) und (47.11) bleiben aber gültig, auch wenn ein Teil der Zustände m mit den Energien E_m^0 entartet ist und die E_m^0 die Ungleichung (47.12) erfüllen. Diese Formeln können auch in dem Falle verwendet werden, daß ein Teil der Zustände m zum kontinuierlichen Spektrum gehört; in diesem Falle muß man die Summen in (47.10) und (47.11) für die kontinuierlichen Zustände durch Integrale ersetzen.

Die Störungstheorie ist strenggenommen nur dann brauchbar, wenn sowohl die Eigenfunktionen als auch die Eigenwerte des Operators $\boldsymbol{H}$ stetig in die Eigenfunktionen und Eigenwerte des Operators $\boldsymbol{H}_0$ übergehen, wenn der Parameter λ gegen Null geht. In einigen Fällen ist diese Bedingung nicht erfüllt — die Störung

kann den Charakter der Lösung selbst ändern, indem sie aus einem Problem mit einem diskreten Spektrum ein Problem mit kontinuierlichem Spektrum macht. Betrachten wir zum Beispiel den Hamilton-Operator mit der potentiellen Energie

$$U(x) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 + \lambda x^3. \tag{48.1}$$

Für $\lambda = 0$ stimmt der Hamilton-Operator mit dem Operator für einen harmonischen Oszillator überein, der das diskrete Energiespektrum $E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$ hat. Für kleine λ ist immer die Bedingung

$$\lambda|\langle m|x^3|n\rangle| \ll |E_m - E_n| = \hbar\omega|m - n|$$

erfüllt. Für jeden beliebigen Wert $\lambda \neq 0$ hat aber der Hamilton-Operator mit der potentiellen Energie (48.1) kontinuierliche Energieeigenwerte; denn für große negative x-Werte wird die potentielle Energie kleiner als die Gesamtenergie des Teilchens. In diesem Falle beschreiben die Wellenfunktionen und die Energieniveaus, die auf Grund der Störungstheorie berechnet werden, nichtstationäre Zustände. Das Teilchen kann die Potentialbarriere nach negativen x hin durchdringen und sich bis ins Unendliche bewegen. Für kleine λ-Werte ist aber die Wahrscheinlichkeit für diesen Vorgang verschwindend klein, deshalb werden die mit der Störungstheorie gefundenen Lösungen praktisch mit den stationären Zuständen übereinstimmen. Derartige Zustände bezeichnet man als *quasistationäre Zustände.*

In § 126 werden wir einen Fall behandeln, in dem unter dem Einfluß einer Störung im kontinuierlichen Spektrum verbotene Energiebänder in Erscheinung treten.

Für die Berechnung der Korrekturen zur Energie des l-ten stationären Zustandes mit Hilfe der Formel (47.11) muß man die Energieniveaus E_n^0 und die Wellenfunktionen φ_n aller stationären Zustände des ungestörten Problems kennen. In einigen Fällen sind aber nur die ersten angeregten Zustände des ungestörten Systems hinreichend gut bekannt. Dann wird die Berechnung der Energieänderung (infolge der Störung) mit Hilfe von (47.11) sogar für die ersten Niveaus nur grob gelten. Man kann aber die Formel zur Berechnung der Energie eines Systems in zweiter Näherung umformen, so daß die Rolle der höheren angeregten Zustände bedeutend vermindert wird und die Genauigkeit der Rechnungen damit steigt.

Um die gesuchte Formel abzuleiten, führen wir in (47.10) die folgende identische Umformung durch:

$$(E_l^0 - E_m^0)^{-1} = (E_l^0)^{-1} + \frac{E_m^0}{E_l^0(E_l^0 - E_m^0)}.$$

Weiter verwenden wir die Gleichung

$$V\varphi_l = \sum_m V_{ml}\varphi_m = \lambda E_l^{(1)}\varphi_l + \lambda \sum_{m \neq l} W_{nl}\varphi_m$$

und erhalten für die Wellenfunktion in der ersten Näherung der Störungstheorie

$$\psi_l = \varphi_l + \frac{V - \lambda E_l^{(1)}}{E_l^0}\varphi_l + \sum_{m \neq l} \frac{E_m^0 V_{ml}\varphi_m}{E_l^0(E_l^0 - E_m^0)}.$$

Jetzt wird die Energie des l-ten Niveaus in der zweiten Näherung durch die Formel

$$E = \int \varphi_l^* (\boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{V}) \, \psi_l \mathrm{d}\tau$$

gegeben. Unter Beachtung von $\lambda E_l^{(1)} = V_{ll}$ finden wir

$$E = E_l^0 + \frac{\langle l|\boldsymbol{V}^2|l\rangle}{E_l^0} + \sum_m \frac{E_m^0 |V_{lm}|^2}{E_l^0(E_l^0 - E_m^0)}. \tag{48.2}$$

Die gefundene Formel vergleichen wir mit (47.11) und sehen, daß sich (48.2) durch den Faktor E_m^0/E_l^0 in der Summe von (47.11) unterscheidet. Bei der üblichen Energiezählung entsprechen dem diskreten Spektrum negative Energiewerte, daher ist für die höheren angeregten Zustände $|E_m^0/E_l^0| < 1$.

Der Faktor E_m^0/E_l^0 in (48.2) vermindert also die Rolle der Zustände mit höheren Anregungen.

Zum Schluß dieses Paragraphen wollen wir noch einen Ausdruck für die Energie in zweiter Ordnung der Störungstheorie herleiten. Es sei $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{V}$ und $\boldsymbol{H}_0 \varphi_n = E_n^0 \varphi_n$. Die Schrödinger-Gleichung $(\boldsymbol{H} - \boldsymbol{E})\, \psi = 0$ geht dann durch die Substitution

$$\psi = \sum_n a_n \varphi_n$$

in ein unendliches System homogener algebraischer Gleichungen über:

$$\sum_n (H_{mn} - E\delta_{mn})\, a_n = 0 \tag{48.3}$$

mit

$$H_{mn} = \langle m|\boldsymbol{H}|n\rangle = \begin{cases} E_n^0 + V_{nn} & \text{für} \quad m = n, \\ V_{mn} & \text{für} \quad m \neq n. \end{cases} \tag{48.4}$$

Die Lösbarkeitsbedingung für das Gleichungssystem (48.3) ergibt eine Gleichung unendlichen Grades

$$||H_{mn} - E\delta_{mn}|| = 0. \tag{48.5}$$

Die Wurzeln dieser Gleichung bestimmen die exakten Eigenwerte des Operators $\boldsymbol{H}$.

Wir wollen uns für die Änderung des Niveaus E_1^0 unter dem Einfluß der Störung $\boldsymbol{V}$ interessieren. Für beliebiges $m \neq 1$ sei die Ungleichung

$$|H_{1m}| \ll |E_1^0 - E_m^0|$$

erfüllt. Wir vernachlässigen nun in der Determinante (48.5) alle nichtdiagonalen Matrixelemente H_{1m} und erhalten in Übereinstimmung mit (47.9) für die Energie in erster Näherung

$$E = H_{11} = E_1^0 + V_{11}. \tag{48.6}$$

Um die Energie in zweiter Näherung zu bekommen, vernachlässigen wir in (48.5) alle nichtdiagonalen Elemente, die nicht in der ersten Zeile oder in der ersten Spalte der Determinante (48.5) liegen. Es ergibt sich so die Determinante

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & H_{14} & \dots \\ H_{21} & H_{22} - E & 0 & 0 & \dots \\ H_{31} & 0 & H_{33} - E & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0.$$

Wir multiplizieren die zweite Zeile mit $\frac{H_{12}}{H_{22} - E}$ und subtrahieren sie von der ersten. So bekommen wir eine Determinante, für die das erste Element der ersten Zeile

$$H_{11} - E - \frac{|H_{12}|^2}{H_{22} - E}$$

wird; an der Stelle von H_{12} steht Null. Nun multiplizieren wir die dritte Zeile der neuen Determinante mit $H_{13}(H_{33} - E)^{-1}$ und subtrahieren sie von der ersten, so bringen wir das Element H_{13} zum Verschwinden und ändern das erste Element dieser Zeile. Setzen wir diesen Prozeß fort, so gelangen wir zu

$$\left(H_{11} - E - \sum_{m=2}^{\infty} \frac{|H_{1m}|^2}{H_{mm} - E}\right)(H_{22} - E)\,(H_{33} - E) \cdots = 0. \tag{48.6a}$$

Das Niveau E_1^0 sei nicht entartet. Für Energien in der Nähe dieses Niveaus braucht man in (48.6a) nur die erste Klammer gleich Null zu setzen. Auf diese Weise erhalten wir

$$E = H_{11} - \sum_{m=2}^{\infty} \frac{|H_{1m}|^2}{H_{mm} - E}. \tag{48.7}$$

Diese Gleichung enthält die Unbekannte E auch auf der rechten Seite. Man kann diese Gleichung nach der Methode der sukzessiven Approximation lösen. In erster Näherung kann man auf der rechten Seite von (48.7)

$$E = H_{11} = E_1^0 + V_{11}$$

setzen. Weiter benutzen wir (48.4) und finden

$$E = E_1^0 + V_{11} + \sum_{m=2} \frac{|V_{lm}|^2}{E_1^0 + V_{11} - (E_m^0 + V_{mm})}.$$

Auf diesem Wege kann man einen Ausdruck für die Energie eines beliebigen Niveaus in zweiter Näherung erhalten, wenn der ungestörte Zustand E_l^0 nicht entartet ist:

$$E = E_l^0 + V_{ll} + \sum_{\substack{m \\ m \neq l}} \frac{|V_{lm}|^2}{E_l^0 + V_{ll} - (E_m^0 + V_{mm})}. \tag{48.8}$$

§ 49. Störungstheorie für zwei dicht benachbarte Niveaus

Die Formeln (47.10) und (47.11) lassen erkennen: Wenn es unter den Eigenwerten von $\boldsymbol{H}_0$ einen oder mehrere mit einer Energie dicht bei E_l^0 gibt, dann werden die Korrekturen zu den Wellenfunktionen und zur Energie des l-ten Niveaus groß (kleine Nenner), und man kann diese Formeln nicht mehr verwenden. Falls aber nur wenige Eigenwerte von H_0 in der Nähe des l-ten Niveaus liegen, kann man das Rechenverfahren abändern, um auch in diesem Falle große Korrekturen auszuschließen. Wir wollen das am Beispiel zweier benachbarter Niveaus zeigen.

Der Operator $\boldsymbol{H}_0$ möge zwei benachbarte Eigenwerte E_1^0 und E_2^0 haben, zu denen die Eigenfunktionen φ_1 und φ_2 gehören. Alle übrigen Eigenwerte sollen von diesen beiden entfernt liegen. Bei der Berechnung der Korrektur zur Wellenfunktion φ_1 nach der Methode (47.10) sehen wir, daß der Beitrag der Funktion φ_2 wegen des kleinen Nenners $E_1^0 - E_2^0$ groß ist. Es ist deshalb zweckmäßig, die Lösung schon in der nullten Näherung in der Form

$$\psi = a\,\varphi_1 + b\,\varphi_2 \tag{49.1}$$

anzusetzen. Setzen wir diesen Ausdruck für ψ in die Gleichung

$$(\boldsymbol{H} - E)\,\psi = 0, \qquad \boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{V}$$

ein, so erhalten wir ein System von zwei Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} (H_{11} - E)\,a + H_{12} b &= 0, \\ H_{21} a + (H_{22} - E)\,b &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{49.2}$$

Die Matrixelemente H_{ik} werden dabei durch (48.4) gegeben. Aus der Lösbarkeitsbedingung für das Gleichungssystem (49.2) finden wir die beiden Energiewerte

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2}. \tag{49.3}$$

Das positive Vorzeichen gehört zum Niveau E_1, das negative zum Niveau E_2. Falls die übliche Störungstheorie verwendet werden kann, d. h., wenn

$$|H_{11} - H_{22}| \gg |H_{12}| \tag{49.4}$$

gilt, dann ergeben sich aus (49.3) die Energien

$$E_1 = H_{11} + \frac{|H_{12}|^2}{H_{11} - H_{22}} = E_1^0 + V_{11} + \frac{|V_{12}|^2}{E_1^0 + V_{11} - (E_2^0 + V_{22})},$$

$$E_2 = H_{22} + \frac{|H_{12}|^2}{H_{22} - H_{11}} = E_2^0 + V_{22} + \frac{|V_{12}|^2}{E_2^0 + V_{22} - (E_1^0 + V_{11})}.$$

Diese Energien stimmen mit der Energie überein, die aus der üblichen Störungstheorie in zweiter Ordnung folgt (s. (48.8)). Gilt die Ungleichung

$$|H_{11} - H_{22}| \ll |H_{12}|, \tag{49.4a}$$

dann resultiert aus (49.3)

$$E_{1,2} = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \left\{|H_{12}| + \frac{(H_{11} - H_{22})^2}{8|H_{12}|}\right\}.$$

In Abb. 9 sind die Energien E_1 und E_2 auf Grund der Formel (49.3) als Funktionen der Differenz $\delta = H_{11} - H_{22}$ für einen festen Wert von H_{12} aufgetragen. Die Werte von H_{11} und H_{22} sind durch die gestrichelten Linien angegeben. Die Korrekturen zu den Energiewerten in zweiter Ordnung werden in Abb. 9 durch die Differenz zwischen der ausgezogenen und der nächsten gestrichelten Kurve

dargestellt. Es ist interessant, daß die Korrekturen zu den Werten von H_{11} und H_{22} in zweiter Ordnung den Abstand zwischen den Niveaus immer vergrößern. In diesem Zusammenhang spricht man von einer „*Abstoßung der Niveaus*". Unter diesem Begriff versteht man die Erscheinung, daß sich der Abstand zwischen zwei benachbarten Niveaus vergrößert, wenn man im Hamilton-Operator die Glieder berücksichtigt, die in dem vereinfachten Problem weggelassen worden sind.

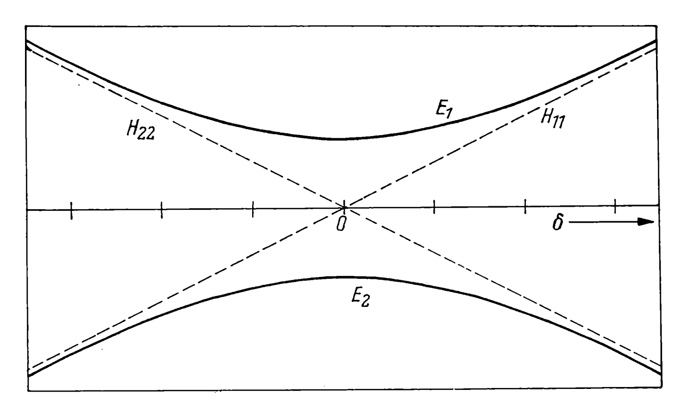


Abb. 9. Energieniveaus E_1 und E_2 in Abhängigkeit von der Energiedifferenz $\delta = H_{11} - H_{22}$ des ungestörten Systems. Die Werte von H_{11} und H_{22} sind durch die gestrichelten Geraden angedeutet

Aus der Gleichung (49.2) folgt das Verhältnis der Koeffizienten a und b, die die Wellenfunktion (49.1) bestimmen

$$\frac{a}{b} = \frac{H_{12}}{E - H_{11}} .$$

Setzen wir in diesen Ausdruck die Werte für E_1 und E_2 aus der Gleichung (49.3) ein und führen wir

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{2H_{12}}{H_{11} - H_{22}} \tag{49.5}$$

ein, so erhalten wir

$$\left(\frac{a}{b}\right)_1 = \operatorname{ctg} \frac{\beta}{2}, \quad \left(\frac{a}{b}\right)_2 = -\operatorname{tg} \frac{\beta}{2} .$$

Die normierten Wellenfunktionen für die Zustände mit den Energien E_1 und E_2 sind also

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 &= \varphi_1 \cos \frac{\beta}{2} + \varphi_2 \sin \frac{\beta}{2} , \\ \psi_2 &= -\varphi_1 \sin \frac{\beta}{2} + \varphi_2 \cos \frac{\beta}{2} . \end{aligned}\right\} \tag{49.6}$$

Ist die Ungleichung (49.4) erfüllt, so folgt aus (49.5) $\beta \approx 0$, $\psi_1 \approx \varphi_1$ und $\psi_2 \approx \varphi_2$. Wenn umgekehrt die Ungleichung (49.4a) gilt, dann ist $\beta = \pi/2$; φ_1 und φ_2 treten daher in (49.6) in gleichen Anteilen auf.

Verwendet man jetzt zur Berechnung der Korrekturen zur Energie E_1 (oder E_2) und zur Wellenfunktion ψ_1 (oder ψ_2) die in nullter Näherung gefundenen Energieniveaus

$$E_1, E_2, E_3^0, E_4^0, \ldots$$

und die Wellenfunktionen

$$\psi_1, \psi_2, \varphi_3, \varphi_4, \ldots,$$

so tritt in den Nennern der Summen für die Energie in zweiter Näherung (47.11) und die Wellenfunktion in erster Näherung (47.10) die kleine Differenz $E_1 - E_2$ nicht mehr auf; denn der Zähler des entsprechenden Summanden $\langle\psi_1|\boldsymbol{H}|\psi_2\rangle$ ist gleich Null, weil die beiden Funktionen ψ_1 und ψ_2 Lösungen (49.1) der Gleichung mit dem vollständigen Hamilton-Operator $\boldsymbol{H}$ sind. Die Korrekturen höherer Ordnung können nach der gewöhnlichen Störungstheorie berechnet werden.

§ 50. Störungstheorie bei Entartung

Die Ergebnisse des vorigen Paragraphen gelten auch dann, wenn die Energien zweier Niveaus übereinstimmen, d. h. für eine zweifache Entartung. Man kann diese Ergebnisse leicht auf den Fall einer mehrfachen Entartung verallgemeinern.

Nehmen wir an, das Niveau E_l^0 sei f-fach entartet. Als Funktionen der nullten Näherung kann man dann die Linearkombinationen

$$\psi_l = \sum_{k=1}^{f} a_k \varphi_{lk} \tag{50.1}$$

verwenden, wobei die φ_{lk} aus der Gleichung

$$(\boldsymbol{H}_0 - E_l^0)\, \varphi_{lk} = 0$$

bestimmt werden. Setzen wir die Funktion (50.1) in die Schrödinger-Gleichung mit dem Operator $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{V}$ ein, so ergibt sich ein lineares homogenes Gleichungssystem mit f Gleichungen:

$$\sum_{k=1}^{f} (H_{mk} - E_l \delta_{mk})\, a_k = 0, \quad m = 1, 2, \ldots f. \tag{50.2}$$

Dieses Gleichungssystem hat nur dann nichttriviale Lösungen, wenn die Koeffizientendeterminante verschwindet:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E_l & H_{12} & H_{13} & \ldots \\ H_{21} & H_{22}-E_l & H_{23} & \ldots \\ H_{31} & H_{32} & H_{33}-E_l & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix} = 0. \tag{50.3}$$

Rechnen wir die Determinante aus, dann bekommen wir eine Gleichung f-ten Grades für die Unbekannte E_l. Diese Gleichung heißt *Säkulargleichung*. Sie hat f reelle Wurzeln. Sind alle Wurzeln der Gleichung (50.3) verschieden voneinander,

dann spaltet das f-fach entartete Niveau E_l^0 des ungestörten Problems in f verschiedene Niveaus E_{lk} auf. Zu jedem solchen Niveau gehört eine Funktion

$$\psi_{lk} = \sum_m a_{mk} \varphi_m . \tag{50.4}$$

Die Koeffizienten a_{mk} ergeben sich aus dem Gleichungssystem (50.2), wenn man dort für E_l die Werte E_{lk} einsetzt. In diesem Falle sagt man, daß die Störung V die Entartung vollkommen aufhebt. Wenn es eine oder mehrere mehrfache Wurzeln der Gleichung (50.3) gibt, dann wird die Entartung nur teilweise aufgehoben. Die Wellenfunktionen zu mehrfachen Wurzeln der Gleichung (50.3) werden durch die Gleichungen nicht eindeutig bestimmt. Man kann sie aber immer zueinander orthogonal wählen. Die Wellenfunktionen zu verschiedenen Wurzeln von (50.3) sind zueinander orthogonal. Alle nichtdiagonalen Matrixelemente des vollständigen Operators H, berechnet mit Hilfe der Funktionen (50.4), werden also gleich Null. Das ermöglicht, diese Funktionen zusammen mit den Funktionen für die anderen Niveaus zur Berechnung der Korrekturen zu den Niveaus E_{lk} in den nächsten Näherungen zu verwenden.

In Kapitel VIII, §§ 72 und 73, werden wir die Störungstheorie zur Berechnung der Verschiebungen der Energieniveaus eines Atoms in einem konstanten äußeren elektrischen oder Magnetfeld benutzen.

§ 51. Anwendung eines Variationsverfahrens für Näherungsrechnungen

In einigen Fällen kann die näherungsweise Berechnung der niedrigsten diskreten Zustände eines quantenmechanischen Systems mit einem Variationsverfahren durchgeführt werden. Das Variationsverfahren zur Berechnung der ersten Eigenwerte des Hamilton-Operators benutzt die Störungstheorie nicht und erfordert nicht die Kenntnis aller Lösungen der einfacheren Gleichungen.

Das Variationsverfahren zur Berechnung der Energie E_0 des Grundzustandes eines Systems stützt sich auf die Ungleichung

$$E_0 \leqq \int \psi^* \boldsymbol{H} \psi \, d\xi , \tag{51.1}$$

wobei ψ eine willkürliche Funktion ist, die nach der Vorschrift

$$\int \psi^* \psi \, d\xi = 1 \tag{51.2}$$

normiert ist. $\boldsymbol{H}$ ist der vollständige Hamilton-Operator des Systems.

Der Beweis der Ungleichung (51.1) ist einfach, wenn man zur Energiedarstellung übergeht. Wir bezeichnen den vollständigen Satz der Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}$ mit φ_n. Eine beliebige Funktion ψ kann dann nach dem Funktionensystem φ_n entwickelt werden:

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \varphi_n , \quad \sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 = 1 . \tag{51.3}$$

Unter Verwendung von (51.3) finden wir

$$\int \psi^* \boldsymbol{H} \psi \, d\xi = \sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 E_n \geqq E_0 \sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 = E_0 .$$

Die erhaltene Ungleichung stimmt mit (51.1) überein. Die Berechnung der Energie des Grundzustandes eines quantenmechanischen Systems ist auf diese Weise auf die Berechnung des Minimums des Integrals $\int \psi^* \boldsymbol{H} \psi \, d\xi$ bei der Variation der normierten Wellenfunktion ψ zurückgeführt worden. Demnach ist

$$E_0 = \min \int \psi^* \boldsymbol{H} \psi \, d\xi \tag{51.4}$$

mit

$$\int \psi^* \psi \, d\xi = 1.$$

Zur praktischen Berechnung der Energie des Grundzustandes mit Hilfe des Ausdrucks (51.4) hat man eine „Testfunktion" zu wählen, die einige unbekannte Parameter $\alpha, \beta, \ldots$ enthält. Nach Ausführen der Integration in

$$\int \psi^*(\xi; \alpha, \beta, \ldots) \, \boldsymbol{H} \psi(\xi; \alpha, \beta, \ldots) \, d\xi$$

ergibt sich ein Ausdruck $J(\alpha, \beta, \ldots)$, der von diesen Parametern abhängt. Die gesuchten Parameterwerte ergeben sich, indem man gemäß (51.4) das Minimum von $J(\alpha, \beta, \ldots)$ bestimmt, d. h. das Gleichungssystem löst:

$$\frac{\partial J}{\partial \alpha} = \frac{\partial J}{\partial \beta} = \cdots = 0.$$

Bei geeigneter Wahl der Testfunktion wird der erhaltene Wert

$$E = J(\alpha_0, \beta_0, \ldots)$$

schon bei Beschränkung auf relativ wenige Parameter in der Nähe des tatsächlichen Wertes E_0 liegen. Die Wellenfunktion des Grundzustandes ist dann genähert gleich der Funktion $\psi_0(\xi, \alpha_0, \beta_0, \ldots)$.

Die beschriebene Methode zur Berechnung der Energie des Grundzustandes wird als *direktes Variationsverfahren* oder als *Ritzsches Verfahren* bezeichnet. Die Wahl der Testfunktionen erfolgt nach einer qualitativen Analyse der Lösungen unter Beachtung der Symmetrie des Problems. Bei glücklicher Wahl der Testfunktion erhält man schon unter Benutzung eines Parameters gute Ergebnisse für die Energie.

Wir bezeichnen die Wellenfunktion des Grundzustandes mit ψ_0. Die Berechnung der Energie des ersten angeregten Zustandes E_1 führt dann auf das Variationsproblem

$$E_1 = \min \int \psi_1^* \boldsymbol{H} \psi_1 \, d\xi \tag{51.5}$$

mit den Nebenbedingungen

$$\int \psi_1^* \psi_1 \, d\xi = 1, \quad \int \psi_1^* \psi_0 \, d\xi = 0. \tag{51.6}$$

Der Beweis dieser Behauptung erfolgt genauso wie für den Grundzustand; denn wegen der Orthogonalitätsrelation (51.6) enthält die Entwicklung der Funktion ψ_1 nach den Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}$ die Funktion φ_0 nicht:

$$\psi_1 = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \varphi_n, \quad \sum_{n=1}^{\infty} |b_n|^2 = 1.$$

Die Berechnung des zweiten angeregten Niveaus wird auf das Variationsproblem

$$E_2 = \min \int \psi_2^* \boldsymbol{H} \psi_2 \, d\xi \tag{51.7}$$

mit den Nebenbedingungen

$$\int \psi_2^* \psi_2 \, d\xi = 1, \quad \int \psi_2^* \psi_1 \, d\xi = \int \psi_2^* \psi_0 \, d\xi = 0 \tag{51.8}$$

zurückgeführt. Die Berechnung des dritten angeregten Niveaus führt auf ein Variationsproblem mit vier Nebenbedingungen. Bei der Berechnung höherer angeregter Zustände wird das Variationsproblem also bedeutend komplizierter. In einigen Fällen sind die erforderlichen Orthogonalitätsrelationen bei geeigneter Wahl der Testfunktionen einfach infolge der Symmetrieeigenschaften erfüllt. Zum Beispiel wird bei der Untersuchung der Zustände eines Teilchens in einem kugelsymmetrischen Feld die Orthogonalität der Zustände mit verschiedenen Drehimpulsen durch die Orthogonalität der entsprechenden Kugelfunktionen gewährleistet.

Sehen wir uns einige Beispiele an, wie man das Variationsverfahren zur Berechnung der Eigenwerte und der Eigenfunktionen des Hamilton-Operators verwendet. Wir wollen mit dem Variationsverfahren die Energie des Grundzustandes eines eindimensionalen harmonischen Oszillators berechnen, d. h. eines Systems mit dem Hamilton-Operator

$$\boldsymbol{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\mu\omega^2}{2} x^2. \tag{51.9}$$

Bei der Wahl der Testfunktion beachten wir, daß die Wellenfunktion für $x \to \pm\infty$ verschwinden muß. Ferner darf die Wellenfunktion des Grundzustandes keine Knoten haben. Deshalb setzen wir

$$\psi(x, \alpha) = A \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha x^2\right). \tag{51.10}$$

Aus der Normierungsvorschrift für die Funktion finden wir $A = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4}$. Mit (51.10) und (51.9) berechnen wir das Integral

$$J(\alpha) = \int \psi \boldsymbol{H} \psi \, dx = \frac{1}{4}\left(\frac{\hbar^2\alpha}{\mu} + \frac{\mu\omega^2}{\alpha}\right).$$

Das Minimum von $J(\alpha)$ liegt bei $\alpha_0 = \mu\omega/\hbar$, deshalb ist die Energie des Grundzustandes

$$E_0 = J(\alpha_0) = \frac{\hbar\omega}{2},$$

und die zugehörige Wellenfunktion hat die Gestalt

$$\psi_0(x) = \psi(x\alpha_0) = \left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{\mu\omega x^2}{2\hbar}\right).$$

Im vorliegenden Falle stimmen die mit dem Variationsverfahren erhaltene Energie und die Wellenfunktion mit den exakten Ausdrücken überein, die wir in § 33 gefunden haben.

Zur Berechnung der Energie und der Wellenfunktion des ersten angeregten Zustandes muß man eine Testfunktion ψ_1 wählen, die zu ψ_0 orthogonal ist. Die

einfachste Funktion, die diese Bedingung erfüllt, ist

$$\psi_1(x, \beta) = Bx \exp\left(-\frac{1}{2}\beta x^2\right). \tag{51.10a}$$

Aus der Normierungsvorschrift finden wir

$$B^2 = \frac{2\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}}.$$

Nun berechnen wir das Integral

$$J_1(\beta) = \int \psi_1 \boldsymbol{H} \psi_1 \, dx = \frac{3}{4}\left[\frac{\hbar^2\beta}{\mu} + \frac{\mu\omega^2}{\beta}\right]. \tag{51.11}$$

Aus der Forderung, daß $J_1(\beta)$ minimal sein soll, bestimmen wir den Wert des Variationsparameters $\beta_0 = \mu\omega/\hbar$. Diesen Wert setzen wir in (51.11) ein und erhalten für die Energie des ersten angeregten Zustandes des Oszillators

$$E_1 = J_1(\beta_0) = \frac{3}{2}\hbar\omega.$$

Die Wellenfunktion dieses Zustandes ist nach (51.10a)

$$\psi_1(x) = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}\left(\frac{\mu\omega}{\hbar}\right)^{3/4} x \exp\left\{-\frac{\mu\omega x^2}{2\hbar}\right\}.$$

Als nächstes Beispiel berechnen wir Energie und Wellenfunktion für den Grundzustand des Wasserstoffatoms. Der Hamilton-Operator ist in diesem Falle

$$\boldsymbol{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{r}. \tag{51.12}$$

In einem kugelsymmetrischen Feld hat der Drehimpuls einen bestimmten Wert. Im Grundzustand ist der Drehimpuls gleich Null. Die Wellenfunktion darf daher nur von r, aber nicht von den Winkeln abhängen. Für $r \to \infty$ muß die Funktion gegen Null streben. Man wird deshalb für die Testfunktion

$$\psi = A \exp(-\beta r) \tag{51.13}$$

verwenden. Aus der Normierungsvorschrift ergibt sich $A^2 = \beta^3/\pi$.

Mit (51.12) und (51.13) bekommen wir

$$J(\beta) = \frac{2\beta^3\hbar^2}{\mu}\int_0^\infty e^{-\beta r}\nabla^2 e^{-\beta r} r^2 \, dr - 4\beta^3 e^2 \int_0^\infty e^{-2\beta r} r \, dr. \tag{51.14}$$

Die Berechnung des ersten Integrals in (51.14) liefert

$$\int_0^\infty e^{-\beta r}\nabla^2 e^{-\beta r} r^2 \, dr = -\int_0^\infty \left(\frac{\partial}{\partial r} e^{-\beta r}\right)^2 r^2 \, dr = -(4\beta)^{-1}.$$

Das zweite Integral in (51.14) läßt sich leicht berechnen:

$$\int_0^\infty e^{-2\beta r} r \, dr = (2\beta)^{-2}.$$

Setzen wir diese Werte in (51.14) ein, so erhalten wir

$$J(\beta) = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2\mu} - e^2 \beta. \tag{51.15}$$

$J(\beta)$ soll ein Minimum sein, aus dieser Bedingung ergibt sich der Variationsparameter zu $\beta_0 = 1/a$, wenn $a = \hbar^2/\mu e^2$ die atomare Längeneinheit ist. Mit diesem Wert für β_0 erhalten wir aus (51.15) und (51.13) die Energie und die Wellenfunktion des Grundzustandes des Atoms zu

$$E_{1s} = J(\beta_0) = -\frac{e^2}{2a}, \quad \psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} \exp\left(-\frac{r}{a}\right).$$

Wir wollen die Energie des ersten angeregten $2s$-Zustandes ausrechnen. In die Testfunktion bauen wir zwei Parameter ein: α und γ

$$\psi_{2s} = B\left(1 + \gamma \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{\alpha r}{a}}. \tag{51.16}$$

Die Orthogonalitätsbedingung $\int\limits_0^\infty \psi_{2s} \psi_{1s} \, d\xi = 0$ ergibt

$$-\gamma = \frac{1}{3}(1 + \alpha).$$

Diesen Wert setzen wir in (51.16) ein und bestimmen aus der Normierungsvorschrift

$$B^2 = \frac{3\alpha^5}{\pi a^3 [1 - \alpha + \alpha^2]}.$$

Jetzt kann das Integral

$$J(\alpha) = \int \psi_{2s} \boldsymbol{H} \psi_{2s} \, d\xi = \frac{e^2}{a}\left[-\frac{\alpha}{2} + \frac{7}{6}\alpha^2 - \frac{\alpha^2}{2(\alpha^2 - \alpha + 1)}\right] \tag{51.17}$$

berechnet werden. Aus der Minimaleigenschaft von $J(\alpha)$ folgt $\alpha_0 = 1/2$. Diesen Wert benutzen wir in (51.17) und (51.16) und finden

$$E_{2s} = -\frac{e^2}{8a}, \quad \psi_{2s} = (8\pi a^3)^{-1/2}\left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-\frac{r}{2a}}.$$

Bei dem bisher behandelten direkten Variationsverfahren verwendet man eine Testfunktion, die von einigen Parametern abhängt. Man kann das Minimum des Integrals

$$\int \psi^* \boldsymbol{H} \psi \, d\xi \tag{51.18}$$

unter der Nebenbedingung

$$\int \psi^* \psi \, d\xi = 1 \tag{51.18a}$$

aber auch so bestimmen, daß man die Gestalt der Wellenfunktion selbst geeignet wählt. Wir werden zeigen, daß das Variationsverfahren in diesem Falle der Lösung der Schrödinger-Gleichung äquivalent ist.

$\delta\psi$ sei die Variation der Funktion ψ. Die Forderung, daß das Integral (51.18) ein Minimum sein soll, ergibt die Gleichung

$$\int \delta\psi^* \boldsymbol{H}\psi \, d\xi + \int \psi^* \boldsymbol{H} \delta\psi \, d\xi = 0.$$

Da der Hamilton-Operator hermitesch ist, kann man die letzte Gleichung umformen in

$$\int \delta\psi \boldsymbol{H}^* \psi^* \, d\xi + \int \delta\psi^* \boldsymbol{H}\psi \, d\xi = 0. \tag{51.19}$$

Die Gleichung (51.19) muß für alle Variationen $\delta\psi^*$ und $\delta\psi$ erfüllt sein, die der Bedingung

$$\int \delta\psi\psi^* \, d\xi + \int \delta\psi^* \psi \, d\xi = 0 \tag{51.20}$$

genügen; diese Bedingung folgt aus (51.18a).

Mit Hilfe eines Lagrange-Multiplikators kann man die beiden Gleichungen (51.19) und (51.20) zu einer Gleichung zusammenfassen:

$$\int \delta\psi(\boldsymbol{H}^* - E)\, \psi^* \, d\xi + \int \delta\psi^* \, (\boldsymbol{H} - E)\, \psi \, d\xi = 0 \tag{51.21}$$

und die Variationen $\delta\psi^*$ und $\delta\psi$ als unabhängig voneinander ansehen.

Die Gleichung (51.21) ist für beliebige unabhängige Variationen $\delta\psi$ und $\delta\psi^*$ erfüllt, wenn ψ und ψ^* den Schrödinger-Gleichungen

$$(\boldsymbol{H} - E)\, \psi = 0, \quad (\boldsymbol{H}^* - E)\, \psi^* = 0$$

genügen.

§ 52. Die Methode der kanonischen Transformationen

Unter den Näherungsmethoden zur Berechnung der Eigenwerte des Hamilton-Operators wird der Methode der kanonischen Transformationen in letzter Zeit immer größere Aufmerksamkeit gewidmet. Um die Bedeutung dieser Methode herauszustellen, braucht man nur zu bemerken, daß Bogoljubow 1957 mit der Methode der kanonischen Transformationen die Erscheinung der Supraleitung der Metalle erklären konnte (s. §§ 141, 143, 144).

In diesem Paragraphen werden wir die Grundidee der Methode der kanonischen Transformationen als Verfahren zur näherungsweisen Lösung quantenmechanischer Probleme erläutern. Zunächst zeigen wir, daß die Methode der kanonischen Transformationen bei Problemen, für welche die Störungstheorie angewandt werden kann, dieselben Ergebnisse liefert wie die Störungstheorie.

Die Eigenwerte und die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}_0$ seien bekannt, d. h.

$$\boldsymbol{H}_0 \varphi = E^0 \varphi, \tag{52.1}$$

und es sei die Gleichung

$$(\boldsymbol{H}_0 + \lambda \boldsymbol{W})\, \psi = E\psi \tag{52.2}$$

mit einem kleinen Parameter λ zu lösen. Wir nehmen an, daß der Operator $\boldsymbol{H}_0$ ein diskretes Spektrum hat. Die Gleichung (52.1) lautet dann

$$\boldsymbol{H}_0 \varphi_n = E_n^0 \varphi_n. \tag{52.1a}$$

In Matrixschreibweise

$$\langle n|\boldsymbol{H}_0|m\rangle = E_m^0\,\delta_{nm} \tag{52.3}$$

besagt die Gleichung (52.1a), daß die mit den Funktionen $|n\rangle \equiv \varphi_n$ berechneten Matrixelemente des Operators $\boldsymbol{H}_0$ eine Diagonalmatrix bilden.

Die Gleichung (52.2) wird nach der Methode der kanonischen Transformationen folgendermaßen gelöst: Es wird eine unitäre Transformationsmatrix $\mathbf{S}$ für die Wellenfunktionen φ gesucht, die diese Funktionen in eine Lösung der Gleichung (52.2) überführt. Wir setzen

$$\psi = \mathbf{S}\,\varphi, \quad \mathbf{S}^\dagger = \mathbf{S}^{-1}. \tag{52.4}$$

Mit (52.4) gehen wir in (52.2) ein und multiplizieren von links mit $\mathbf{S}^\dagger$:

$$\mathbf{S}^\dagger(\boldsymbol{H}_0 + \lambda\boldsymbol{W})\,\mathbf{S}\,\varphi = E\,\varphi.$$

Diese Gleichung hat in der Darstellung zu den Basisfunktionen $|n\rangle \equiv \varphi_n$ die Gestalt

$$\langle n|\mathbf{S}^\dagger(\boldsymbol{H}_0 + \lambda\boldsymbol{W})\,\mathbf{S}|m\rangle = E_m\delta_{nm}. \tag{52.5}$$

Die Transformationsmatrix $\mathbf{S}$ muß also den Operator $\boldsymbol{H}_0 + \lambda\boldsymbol{W}$ auf Diagonalform bringen.

Zur Berechnung der Eigenwerte E_m und der Transformationsmatrix setzen wir

$$E_m = E_m^0 + \lambda E_m^{(1)} + \lambda^2 E_m^{(2)} + \cdots, \tag{52.6}$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{I} + \lambda\mathbf{S}_1 + \lambda^2\mathbf{S}_2 + \cdots. \tag{52.7}$$

Die Unitaritätsbedingungen für die Matrix $\mathbf{S}$ ergibt die Gleichung

$$\mathbf{I} = \mathbf{S}^\dagger\mathbf{S} = \mathbf{I} + \lambda(\mathbf{S}_1^\dagger + \mathbf{S}_1) + \lambda^2(\mathbf{S}_2^\dagger + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1^\dagger\mathbf{S}_1) + \cdots. \tag{52.8}$$

(52.6) und (52.7) verwenden wir in der Gleichung (52.5) und setzen die Ausdrücke mit gleichen Potenzen von λ einander gleich; so erhalten wir

$$\langle n|\boldsymbol{H}_0|m\rangle = E_m^0\,\delta_{nm}, \tag{52.9}$$

$$\langle n|\mathbf{S}_1^\dagger\boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{H}_0\mathbf{S}_1 + \boldsymbol{W}|m\rangle = E_m^{(1)}\,\delta_{nm}, \tag{52.10}$$

$$\langle n|\mathbf{S}_2^\dagger\boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{H}_0\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1^\dagger\boldsymbol{W} + \boldsymbol{W}\mathbf{S}_1|m\rangle = E_m^{(2)}\,\delta_{nm}, \tag{52.11}$$

. . . .

Die Gleichung (52.9) entspricht der nullten Näherung.

Sehen wir uns die Korrekturen an, die die ersten Potenzen von λ enthalten. Die Unitaritätsbedingung (52.8) ist bis zu linearen Gliedern in λ erfüllt, wenn

$$\langle n|\mathbf{S}_1^\dagger + \mathbf{S}_1|m\rangle = 0 \tag{52.12}$$

gilt. Für $n \neq m$ bekommen wir aus (52.10) unter Beachtung von (52.12) und (52.9)

$$\langle n|\mathbf{S}_1|m\rangle = \frac{\langle n|\boldsymbol{W}|m\rangle}{E_m^0 - E_n^0}, \qquad m \neq n. \tag{52.13}$$

Für $n = m$ folgt aus der Gleichung (52.10) und der Bedingung (s. (52.12))

$$\langle n|\mathbf{S}_1|n\rangle = 0 \tag{52.14}$$

die Beziehung

$$E_n^1 = \langle n|\boldsymbol{W}|n\rangle. \tag{52.15}$$

In erster Näherung sind also

$$E_n = E_n^0 + \lambda\langle n|\boldsymbol{W}|n\rangle, \tag{52.16}$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{I} + \lambda \sum_{\substack{m \\ m \neq n}} \frac{\langle n|\boldsymbol{W}|m\rangle}{E_n^0 - E_m^0}. \tag{52.17}$$

Die Wellenfunktion $\psi = \mathbf{S}\varphi$ wird in erster Näherung durch die Gleichung

$$\psi_n = \varphi_n + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle n|\boldsymbol{W}|m\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \varphi_m \tag{52.18}$$

gegeben. Die Formeln (52.16) und (52.18) stimmen mit den Formeln der ersten Ordnung der Störungstheorie in § 47 überein.

Aus Gleichung (52.11) kann man auch Formeln ableiten, die die Störung in zweiter Ordnung berücksichtigen usw.

Im allgemeinen baut die Methode der kanonischen Transformationen zur Berechnung der Eigenwerte eines Operators nicht unbedingt auf der Kenntnis der Eigenfunktionen und der Eigenwerte eines einfacheren Operators auf, d. h., sie steht nicht immer mit der Störungstheorie im Zusammenhang. Es sollen zum Beispiel die Eigenwerte des Operators $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$ bestimmt werden. $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$ sei eine Funktion des Ortsoperators $\boldsymbol{q}$ und des Impulsoperators $\boldsymbol{p}$, die der Vertauschungsregel

$$[\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}] = \mathrm{i}\hbar \tag{52.19}$$

gehorchen. Der Einfachheit halber behandeln wir ein eindimensionales Problem. Der Übergang zu Systemen mit mehreren Freiheitsgraden birgt keine Schwierigkeiten.

Bei der Bestimmung der Eigenwerte des Operators $\boldsymbol{F}$ nach der Methode der kanonischen Transformationen werden die Operatoren $\boldsymbol{q}$ und $\boldsymbol{p}$ durch die neuen Operatoren

$$\boldsymbol{Q} = \mathbf{S}^\dagger \boldsymbol{q} \mathbf{S}, \quad \boldsymbol{P} = \mathbf{S}^\dagger \boldsymbol{p} \mathbf{S}, \quad \mathbf{S}^\dagger = \mathbf{S}^{-1} \tag{52.20}$$

ersetzt, die denselben Vertauschungsregeln (52.19) genügen und den Operator $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{Q}, \boldsymbol{P})$ diagonalisieren:

$$\boldsymbol{F}(\boldsymbol{Q}, \boldsymbol{P}) = F \tag{52.21}$$

oder ausführlicher

$$\langle n|\boldsymbol{F}(\boldsymbol{Q}, \boldsymbol{P})|m\rangle = F_n \delta_{nm}. \tag{52.22}$$

Die F_n sind nach §§ 29 und 30 die Eigenwerte des Operators $\boldsymbol{F}$.

Mit Hilfe von (52.20) kann man leicht zeigen, daß sich beliebige Potenzen von $\boldsymbol{Q}$ und $\boldsymbol{P}$ nach dem gleichen Gesetz transformieren, zum Beispiel

$$\boldsymbol{Q}^2 = \mathbf{S}^\dagger \boldsymbol{q} \mathbf{S} \mathbf{S}^\dagger \boldsymbol{q} \mathbf{S} = \mathbf{S}^\dagger \boldsymbol{q}^2 \mathbf{S} \quad \text{usw.}$$

Ist $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$ eine Funktion, die in eine Potenzreihe in $\boldsymbol{q}$ und $\boldsymbol{p}$ entwickelbar ist, dann gilt

$$\boldsymbol{F}(\boldsymbol{Q}, \boldsymbol{P}) = \mathbf{S}^\dagger F(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}) \mathbf{S}.$$

Dies in (52.22) eingesetzt, ergibt

$$\langle n|\mathbf{S}^\dagger F(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})\, \mathbf{S}|m\rangle = F_n \delta_{nm}. \tag{52.23}$$

Die Gleichung (52.23) zur Bestimmung der Eigenwerte des Operators $\boldsymbol{F}$ und der Transformationsfunktion $\mathbf{S}$ kann auch in der Form

$$\langle n|\boldsymbol{F}(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})\, \mathbf{S}|m\rangle = \langle n|\mathbf{S}|m\rangle F_m \tag{52.24}$$

oder

$$\sum_l \langle n|\boldsymbol{F}(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})|l\rangle\langle l|\mathbf{S}|m\rangle = \langle n|\mathbf{S}|m\rangle\, F_m \tag{52.24a}$$

geschrieben werden. In einer Darstellung zu einem kontinuierlichen Spektrum (zum Beispiel in der Ortsdarstellung) ist die Gleichung (52.24a) durch eine Integralgleichung zu ersetzen:

$$\int \langle x|\boldsymbol{F}(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})|x'\rangle\, \langle x'|\mathbf{S}|\xi\rangle\, \mathrm{d}x' = \langle x|\mathbf{S}|\xi\rangle\, F_\xi. \tag{52.25}$$

Mit Hilfe der Ergebnisse von § 28 kann man die explizite Gestalt des Orts- und des Impulsoperators in der Ortsdarstellung angeben:

$$\langle x|\boldsymbol{q}|x'\rangle = x\,\delta(x - x'), \quad \langle x|\boldsymbol{p}|x'\rangle = \mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x}\, \delta(x - x').$$

Damit erhalten wir

$$\int \langle x|\boldsymbol{q}|x'\rangle\, \langle x'|\mathbf{S}|\xi\rangle\, \mathrm{d}x' = x\langle x|\mathbf{S}|\xi\rangle,$$

$$\int \langle x|\boldsymbol{p}|x'\rangle\, \langle x'|\mathbf{S}|\xi\rangle\, \mathrm{d}x' = -\,\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x}\, \langle x|\mathbf{S}|\xi\rangle.$$

In Einklang damit haben wir für den Operator $\boldsymbol{F}$

$$\int \langle x|\boldsymbol{F}(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})|x'\rangle\langle x'|\mathbf{S}|\xi\rangle\, \mathrm{d}x' = \boldsymbol{F}\left(x,\ -\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) \langle x|\mathbf{S}|\xi\rangle. \tag{52.26}$$

Wir setzen (52.26) in (52.25) ein, verwenden die kürzere Bezeichnung

$$\langle x|\mathbf{S}|\xi\rangle = S_\xi(x) \tag{52.27}$$

und gelangen zu der Gleichung

$$\boldsymbol{F}\left(x,\ -\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) S_\xi(x) = F_\xi S_\xi(x) \tag{52.28}$$

für die Transformationsfunktion $S_\xi(x)$ und die Eigenwerte F_ξ des Operators $\boldsymbol{F}$. Die Gleichung (52.28) stimmt mit den uns bekannten Gleichungen (§ 8) für die Eigenwerte und die Eigenfunktionen von Operatoren in der Ortsdarstellung überein (oder für die Funktionen $S_\xi(x)$ (52.27)). Die Matrixelemente der Transformationsmatrix $\mathbf{S}$ in der Ortsdarstellung sind die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{F}$ in der Ortsdarstellung.

VIII. GRUNDLAGEN DER QUASIRELATIVISTISCHEN QUANTENTHEORIE EINES TEILCHENS IN EINEM ÄUSSEREN FELD

§ 53. Elementarteilchen in der Quantenmechanik

Gegenwärtig ist eine relativ große Zahl von Teilchen bekannt: Elektronen, Protonen, Neutronen, μ-Mesonen, π-Mesonen, K-Mesonen u. a., die als „*Elementarteilchen*" bezeichnet werden, weil man nach dem gegenwärtigen Stand unseres Wissens nicht von einer „Struktur" dieser Teilchen sprechen kann.[1]) Diese Teilchen werden durch bestimmte Werte der Ruhmasse charakterisiert und können entweder neutral oder elektrisch geladen sein (positiv oder negativ). Der Absolutbetrag der elektrischen Ladung aller geladenen Teilchen ist gleich.

Eine sehr charakteristische Eigenart der Elementarteilchen ist, daß sie bei Wechselwirkungen erzeugt, vernichtet und ineinander umgewandelt werden können. Zum Beispiel werden Photonen bei der Änderung des Bewegungszustandes von Elektronen in Atomen oder von Protonen in Atomkernen erzeugt. Beim Stoß von Nukleonen mit großer Energie entstehen π-Mesonen. Ein Neutron verwandelt sich unter Aussendung eines Elektrons und eines Antineutrinos in ein Proton. Andererseits können Protonen, die in Atomkerne eingebaut sind, je ein Neutrino und ein Positron aussenden und sich in Neutronen verwandeln. Ein neutrales π-Meson geht in zwei Photonen über; ein geladenes π-Meson zerfällt in ein Neutrino und ein μ-Meson. Photonen können im Kernfeld ein Elektron-Positron-Paar bilden usw.

Die Entdeckung der Möglichkeit, daß Elementarteilchen in Übereinstimmung mit den Erhaltungssätzen für Energie, Ladung usw. erzeugt, vernichtet und ineinander umgewandelt werden können, ist eine der wesentlichsten Errungenschaften bei der Erkenntnis der uns umgebenden Welt und des inneren Zusammenhangs der verschiedenen Naturerscheinungen. In diesem Zusammenhang sind die Begriffe der „Elementarität" und der „Isoliertheit" einer Teilchensorte von den anderen immer verwaschener geworden. Nach den heutigen Vorstellungen werden die Wechselwirkungen zwischen Teilchen einer Sorte mit Hilfe von Teilchen einer anderen Sorte übertragen. So übertragen zum Beispiel die neutralen und die geladenen π-Mesonen die Kernwechselwirkungen zwischen den Nukleonen. Anschaulich könnte man sich Protonen und Neutronen von einer Mesonenwolke umgeben denken, durch die die Wechselwirkung zwischen den Nukleonen realisiert wird. Diese Mesonenwolke ist ein Bestandteil der Protonen und Neutronen und bestimmt weitgehend deren Eigenschaften. Andersherum bestimmen Protonen und Neutronen ihrerseits eine Reihe von Eigenschaften der π-Mesonen. In

---

[1]) Für Protonen und Neutronen ist jedoch inzwischen eindeutig eine Struktur nachgewiesen (Anm. d. dtsch. Red.).

diesem Zusammenhang verliert der Begriff eines isolierten Teilchens dieser oder jener Sorte seinen Sinn. Die Vorstellung von einer freien Bewegung eines freien Teilchens kann daher nur eine grobe Idealisierung der Wirklichkeit sein.

Für Erscheinungen, bei denen Teilchen mit hohen Energien miteinander wechselwirken, verliert die Vorstellung einer unveränderlichen Teilchenzahl ihren Sinn. Zum Beispiel bildet ein schnelles Elektron im Kernfeld Photonen; die Photonen erzeugen im Kernfeld Teilchenpaare: Elektron-Positron-Paare, die ihrerseits wieder Photonen erzeugen usw. Dieses lawinenartige Anwachsen der Teilchenzahl wird beim Eintritt von Primärteilchen der kosmischen Strahlung in die Erdatmosphäre beobachtet.

Zur Beschreibung der Erscheinungen bei hohen Energien sind relativistische Wellengleichungen erforderlich, d. h. Gleichungen, die gegenüber Lorentz-Transformationen invariant sind. Geht man von der nichtrelativistischen zur relativistischen Beschreibung über, so muß man eine Reihe von Begriffen der nichtrelativistischen Quantentheorie auf ihre Brauchbarkeit überprüfen. Vor allem muß der Begriff des Ortes eines einzelnen Teilchens abgeändert werden. In der nichtrelativistischen Quantenmechanik kann man ein Teilchen in Raum und Zeit beliebig genau lokalisieren. In der relativistischen Quantenmechanik eines Teilchens kann man das Teilchen nicht in einem Volumen lokalisieren, dessen lineare Abmessungen kleiner als $\hbar/4\,mc$ sind, wenn m die Masse des ruhenden Teilchens ist; denn anderenfalls würde dem Teilchen auf Grund der Unschärferelation (§ 13) eine Energie $p^2/2m > 2\,mc^2$ zukommen, die zur Bildung eines Teilchenpaares ausreicht. Die Vorstellung von einem Teilchen kann also nur dann aufrechterhalten werden, wenn es keine äußeren Wechselwirkungen gibt, die das Teilchen in einem Raum lokalisieren, dessen lineare Abmessungen kleiner als die Compton-Wellenlänge ($\hbar/mc$) des betreffenden Teilchens sind. Für ausgesprochen relativistische Teilchen — Lichtquanten ($m = 0, v = c$) — gibt es den Begriff des Ortes eines Teilchens im üblichen Sinne überhaupt nicht.

Falls eine Ortsunschärfe $\Delta x > \hbar/mc$ vorhanden ist, ist auch eine Unschärfe in der Zeit $\Delta t \sim \Delta x/c > \hbar/mc^2$ unvermeidlich. In der relativistischen Theorie muß also der Begriff der Wahrscheinlichkeitsdichte $\varrho(x, y, z, t)$ für die Position eines Teilchens in einem bestimmten Zeitpunkt genau überprüft werden. In der nichtrelativistischen Theorie ist $c \sim \infty$, und Δt kann gleich Null sein.

Der zweite Grundbegriff, der in der nichtrelativistischen Theorie benutzt wird, ist der Begriff des Impulses eines Teilchens. Die Unschärfe des Impulses wird durch die Beziehung $\Delta p \sim \hbar/\Delta x$ gegeben. Die Unschärfe in der Geschwindigkeit eines Teilchens kann in der relativistischen Theorie nicht größer als c sein, daher ist $\Delta x \sim c\,\Delta t$, wenn Δt die Zeit ist, in der der betreffende Zustand realisiert wird. Es ist also $\Delta p \sim \hbar/\Delta x \sim \hbar/c\Delta t$. Für ein freies Teilchen (stationärer Zustand) ist $\Delta t \sim \infty$, demnach ist $\Delta p = 0$. Für ein freies Teilchen in Zuständen, die durch Wellenpakete beschrieben werden und in denen sich der Impuls zeitlich nicht ändert, hat der Begriff der Wahrscheinlichkeitsdichte für einen Impulswert $\varrho(\mathfrak{p})$ im Impulsraum einen Sinn. In diesem Zusammenhang ist es in der relativistischen Theorie sehr bequem, die Impulsdarstellung zu verwenden.

Eine konsequente relativistische Theorie der Elementarteilchen wird in der letzten Zeit auf Grund der Vorstellung von verschiedenen, miteinander wechselwirkenden Feldern entwickelt, deren Quanten die Teilchen sind. Durch eine solche Betrachtungsweise kann man relativ einfach Erzeugung, Vernichtung und Um-

wandlung von Teilchen bei hohen Energien erklären. Die Theorie der Elementarteilchen stößt aber auf große mathematische Schwierigkeiten, die nur in der Quantenelektrodynamik in gewisser Weise überwunden sind, wo die Wechselwirkung von Elektronen mit dem elektromagnetischen Feld untersucht wird. Die Theorie der Wechselwirkung der Nukleonen mit den verschiedenen Mesonen und anderen Elementarteilchen (Hyperonen) sowie die Theorie der Elementarteilchen selbst befinden sich noch im Anfangsstadium der Entwicklung. Eine gewisse Vorstellung von den Methoden der Feldtheorie wird in den Kapiteln XIV und XV vermittelt werden.

Obwohl die Vorstellung von Systemen mit konstanter Teilchenzahl eine grobe Idealisierung ist (für Erscheinungen bei hohen Energien), muß man diese Vorstellung doch als erste Etappe bei der Entwicklung einer strengeren Theorie benutzen. Eine solche Vereinfachung bringt unvermeidlich eine Reihe von Schwierigkeiten mit sich, weil der unlösbare Zusammenhang zwischen den verschiedenen Teilchen und deren wechselseitige Umwandelbarkeit künstlich ignoriert werden.

In diesem Kapitel werden wir die Grenzen der Anwendbarkeit einer Einteilchen-Beschreibung beim Studium von Elektronen, Mesonen und Nukleonen in nicht allzu starken äußeren Feldern untersuchen. Es werden Näherungsausdrücke für die relativistischen Korrekturen (bis einschließlich Gliedern v^2/c^2) zur nichtrelativistischen Bewegung angegeben. Dabei werden wir einige neue Begriffe kennenlernen, die mit den inneren Freiheitsgraden der Elementarteilchen zusammenhängen, wie zum Beispiel den Spin eines Teilchens und dessen Ladungsvariable. Die erhaltenen Ergebnisse werden auf die Bewegung eines Elektrons im Wasserstoffatom unter Berücksichtigung der relativistischen Korrekturen bis zur Ordnung v^2/c^2 und auf die Änderung der Energieniveaus eines atomaren Systems in einem äußeren elektrischen oder magnetischen Feld angewandt.

§ 54. Relativistische Gleichung für ein Teilchen mit dem Spin Null

Wie in § 15 erwähnt wurde, entspricht die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + U(x) \right\} \psi \tag{54.1}$$

dem nichtrelativistischen Zusammenhang zwischen Energie und Impuls eines Teilchens mit der Masse M:

$$E = \frac{\mathfrak{p}^2}{2M} + U(x). \tag{54.2}$$

Die Gleichung (54.1) ergibt sich formal aus (54.2) durch die Transformation

$$E \to i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \mathfrak{p} \to -i\hbar\nabla. \tag{54.3}$$

Um die Wellengleichung für ein Teilchen mit einer Energie, welche die Ruhenergie wesentlich übersteigt, zu erhalten, muß man von der relativistischen

Beziehung zwischen Energie und Impuls ausgehen. Für die freie Bewegung eines Teilchens ist dieser Zusammenhang

$$\frac{E^2}{c^2} = \mathfrak{p}^2 + M^2c^2. \tag{54.4}$$

In (54.4) ersetzen wir Energie und Impuls durch die Operatoren (54.3) und erhalten die relativistische Wellengleichung für freie Teilchen

$$\frac{\hbar^2}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = [\hbar^2\nabla^2 - M^2c^2]\psi. \tag{54.5}$$

Diese Gleichung wird gewöhnlich als Klein-Gordon-Gleichung bezeichnet. Sie ist 1926 von Klein [15], Fock [16] und Gordon [17] vorgeschlagen worden.

Die relativistische Invarianz der Beziehung (54.4) ist explizit zu sehen, wenn man den vierdimensionalen Impulsvektor mit den Komponenten

$$p_\mu = \left\{p_1, p_2, p_3, \mathrm{i}\frac{E}{c}\right\}$$

einführt. Die Beziehung (54.4) erhält dann die Gestalt

$$\sum_{\mu=1}^{4} p_\mu^2 = -M^2c^2.$$

Der Übergang zu den Operatoren nach (54.3) sieht jetzt folgendermaßen aus:

$$p_\mu \to \boldsymbol{p}_\mu = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x_\mu}$$

mit

$$x_\mu \equiv (x, y, z, \mathrm{i}ct).$$

Mit den neuen Bezeichnungen kann man die Gleichung (54.5) kovariant schreiben[1])

$$\left(\sum_\mu \boldsymbol{p}_\mu^2 + M^2c^2\right)\psi = 0. \tag{54.6}$$

Wir multiplizieren die Gleichung (54.5) mit ψ^* und die dazu konjugiert komplexe Gleichung mit ψ und subtrahieren die zweite Gleichung von der ersten. So finden wir die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial\varrho}{\partial t} + \operatorname{div}\mathfrak{j} = 0 \tag{54.7}$$

---

[1]) Eine Gleichung heißt kovariant, wenn alle Glieder der Gleichung denselben Tensorcharakter haben (Skalar, Vektor usw.), d. h., wenn sie bei Koordinatentransformationen dasselbe Transformationsverhalten haben. Die Gleichung (54.6) ist kovariant, weil M^2c^2 und $\sum_\mu \boldsymbol{p}_\mu^2$ skalare Größen bei orthogonalen Transformationen (beliebigen Drehungen und Spiegelungen) im vierdimensionalen Minkowski-Raum sind; der Minkowski-Raum hat die drei Dimensionen x_1, x_2 und x_3 des gewöhnlichen Raumes, die vierte Dimension ist imaginär und zur Zeit proportional: $x_4 = \mathrm{i}ct$. Die kovariante Form einer Gleichung in bezug auf orthogonale Transformationen des Minkowski-Raums gewährleistet, daß die Folgerungen aus dieser Gleichung gegenüber Lorentz-Transformationen invariant sind.

mit

$$\mathfrak{j} = \frac{\hbar}{2M\mathrm{i}}(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*), \tag{54.8}$$

$$\varrho = \frac{\mathrm{i}\hbar}{2Mc^2}\left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\right). \tag{54.9}$$

In kovarianter Schreibweise lauten diese Gleichungen

$$\sum_\mu \frac{\partial j_\mu}{\partial x_\mu} = 0 \quad \text{mit} \quad j_\mu = \frac{\hbar}{2M\mathrm{i}}\left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x_\mu} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x_\mu}\right),$$

$$j_\mu \equiv (j_1, j_2, j_3, \mathrm{i}c\varrho).$$

Der Übergang von der relativistischen Gleichung (54.5) zur nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung kann durch die unitäre Transformation

$$\psi(\mathfrak{r}, t) = \varphi(\mathfrak{r}, t) \exp\left[-\frac{\mathrm{i}Mc^2}{\hbar} t\right] \tag{54.10}$$

erfolgen. Bei einer nichtrelativistischen Bewegung unterscheidet sich die Gesamtenergie eines Teilchens nur wenig von der Ruhenergie, d. h. $E = E' + Mc^2$ mit $E' \ll Mc^2$; daher ist

$$\left|\mathrm{i}\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t}\right| \sim E'\varphi \ll Mc^2\varphi.$$

Folglich haben wir

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{\mathrm{i}Mc^2}{\hbar}\varphi\right) \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}Mc^2t}{\hbar}} \approx -\frac{\mathrm{i}Mc^2}{\hbar}\varphi \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}Mc^2t}{\hbar}}, \tag{54.11}$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \approx -\left(\frac{\mathrm{i}2Mc^2}{\hbar}\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{M^2c^4}{\hbar^2}\varphi\right) \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}Mc^2t}{\hbar}}. \tag{54.12}$$

Mit Hilfe von (54.10) und (54.12) erhalten wir aus (54.5) die nichtrelativistische Schrödinger-Gleichung für die Funktion φ

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 \varphi.$$

Ferner setzen wir (54.10) in (54.8) und (54.9) ein. Für eine nichtrelativistische Bewegung gehen diese Ausdrücke (unter Beachtung von (54.11)) in die bekannten (s. § 15) Ausdrücke der nichtrelativistischen Quantentheorie für die Wahrscheinlichkeitsdichte $\varrho = \varphi^*\varphi$ und die Wahrscheinlichkeitsstromdichte

$$\mathfrak{j} = \frac{\hbar}{2M\mathrm{i}}(\varphi^* \nabla \varphi - \varphi \nabla \varphi^*)$$

über.

Die relativistische Gleichung (54.5) zeichnet sich besonders dadurch aus, daß sie eine Gleichung zweiter Ordnung in der Zeit ist. Zur Bestimmung der zeitlichen Änderung der Wellenfunktion müssen wir daher den Wert der Funktion und

ihrer ersten Ableitung zur Anfangszeit kennen. Da die Werte für ψ und $\partial\psi/\partial t$ zur Anfangszeit willkürlich gewählt werden können, kann die durch (54.8) definierte Größe positiv, negativ oder Null sein. Infolgedessen darf man ϱ nicht als Wahrscheinlichkeitsdichte für bestimmte Orte des Teilchens interpretieren. Diese Schwierigkeit war der Grund dafür, daß man lange Zeit angenommen hat, die relativistische Gleichung (54.5) beschreibe keine realen Teilchen.

Eine zweite Besonderheit der Gleichung (54.5) hängt mit den Transformationseigenschaften der Wellenfunktionen ψ bei orthogonalen Koordinatentransformationen

$$x'_\mu = \sum_\nu a_{\mu\nu} x_\nu, \quad \sum_\mu a_{\mu\nu} a_{\mu\nu'} = \delta_{\nu\nu'} \tag{54.13}$$

mit $\mu, \nu = 1, 2, 3, 4$ zusammen. Die Transformationen (54.13) ändern das Quadrat der Länge eines 4-Vektors nicht und entsprechen Drehungen im dreidimensionalen Raum, eigentlichen Lorentz-Transformationen und räumlichen Spiegelungen (s. § 63). Nach der speziellen Relativitätstheorie müssen relativistische Wellengleichungen bei Koordinatentransformationen (54.13) ihre Gestalt unverändert beibehalten. Zur Untersuchung der Transformationseigenschaften der Wellenfunktion ψ betrachtet man die Klein-Gordon-Gleichung zweckmäßig in der kovarianten Schreibweise (54.6). Da das Quadrat eines 4-Vektors bei Koordinatentransformationen (54.13) nicht verändert wird, folgt aus (54.6), daß die Wellenfunktion bei diesen Transformationen nur mit einem Faktor vom Betrag 1 multipliziert wird. Bei Koordinatentransformationen (54.13), die wir kurz in der Form

$$x \to x' = ax \tag{54.13a}$$

schreiben, transformiert sich also die Wellenfunktion in der Gleichung (54.5) nach dem Gesetz

$$\psi(x) \to \psi'(x') = \lambda \psi(x) \tag{54.14}$$

mit $|\lambda| = 1$. Ist die Transformation (54.13) eine kontinuierliche Transformation (Drehung um einen beliebigen Winkel im vierdimensionalen Raum), d. h., hängt die Transformationsmatrix von stetig veränderlichen Parametern $\alpha_1, \alpha_2, \ldots$ ab, dann ist die Größe $\lambda = 1$ für die Parameterwerte $\alpha_1 = \alpha_2 = \cdots = 0$.

Die diskrete Transformation, die räumliche Spiegelung, wird durch die Gleichungen

$$\mathfrak{r} \to \mathfrak{r}' = -\mathfrak{r}, \quad t' = t$$

bestimmt. Die zweifache Anwendung der räumlichen Spiegelung ist die identische Transformation. Deshalb ist $\lambda^2 = 1$ oder $\lambda = \pm 1$. Im Falle $\lambda = 1$ ist

$$\psi(\mathfrak{r}', t') = \psi'(-\mathfrak{r}, t) = \psi(\mathfrak{r}, t),$$

und die Funktion ψ wird als *skalar* bezeichnet; für $\lambda = -1$ ist

$$\psi'(-\mathfrak{r}, t) = -\psi(\mathfrak{r}, t),$$

und die Funktion ψ heißt *pseudoskalare* Funktion.

Die Wellenfunktion ψ kann also entweder eine skalare oder eine pseudoskalare Funktion sein, d. h., eine Größe, die gegenüber räumlichen Drehungen und

Lorentz-Transformationen invariant ist. Ein Skalar ist invariant, ein Pseudoskalar wechselt bei einer räumlichen Spiegelung sein Vorzeichen.

Die Transformationsgesetze für die Wellenfunktionen bei Koordinatentransformationen (54.13) sind ein wesentliches mathematisches Charakteristikum für die Eigenschaften der Teilchen, die durch eine entsprechende Gleichung beschrieben werden. Diese Eigenschaften werden durch den Begriff des *Spins* charakterisiert. Skalare und pseudoskalare Wellenfunktionen beschreiben Teilchen mit dem Spin Null. Zu diesen Teilchen gehören, wie jetzt festgestellt worden ist, die π-Mesonen, d. h. Teilchen mit der Ruhmasse ~ 270 Elektronenmassen und mit positiver, negativer oder elektrischer Ladung Null. Die π-Mesonen werden durch pseudoskalare Wellenfunktionen beschrieben (s. § 107). Möglicherweise haben auch die K-Mesonen Spin Null, das sind Teilchen mit einer Masse von ~ 966 Elektronenmassen.

Da Teilchenpaare erzeugt und vernichtet werden können, bleibt die Teilchenzahl in einer relativistischen Theorie nicht erhalten. Bei großen Energien kann man daher nicht die Bewegung eines Teilchens verfolgen. Andererseits bleibt die Gesamtladung erhalten. Daher ist es zweckmäßig, statt der Wahrscheinlichkeitsdichte für den Ort eines Teilchens die Wahrscheinlichkeitsdichte für die elektrische Ladung zu betrachten.

Wir multiplizieren (54.8) und (54.9) mit der elektrischen Ladung des Teilchens e, die betragsmäßig gleich der Elektronenladung ist, und bekommen

$$\mathfrak{j} = \frac{e\hbar}{2M\mathrm{i}}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*), \tag{54.15}$$

$$\varrho = \frac{\mathrm{i}e\hbar}{2Mc^2}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t} - \psi\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\right). \tag{54.16}$$

Die durch (54.16) definierte Größe ist die zeitliche Komponente eines 4-Vektors, dessen räumliche Komponente durch (54.15) definiert sind. Die Größen ϱ und $\mathfrak{j}$ kann man jetzt als Ladungsdichte und als elektrische Stromdichte ansehen. Durch das Vorzeichen der Ladung des betreffenden Teilchens wird eines der beiden möglichen Vorzeichen von ϱ ausgezeichnet. Aus der Kontinuitätsgleichung (54.7) folgt die Erhaltung der Gesamtladung

$$\int \varrho \, d\tau = \text{const.}$$

Die Ladungsdichte ϱ gibt die Differenz zwischen der Zahl der positiven und der Zahl der negativen Ladungen an, daher ist sie nicht positiv definit. Ist nur ein Teilchen vorhanden, dann ist die Dichte entweder positiv oder negativ, je nach dem Vorzeichen der Ladung des Teilchens. Für Teilchen ohne elektrische Ladung ist $\varrho = 0$.

Ob ein Teilchen eine elektrische Ladung hat oder nicht, zeigt sich nur bei einer Wechselwirkung dieses Teilchens mit einem elektromagnetischen Feld. Die in diesem Paragraphen eingeführten Größen (54.15) und (54.16) können sich deshalb nur bei der Untersuchung der Wechselwirkung der Teilchen mit einem elektromagnetischen Feld bewähren.

§ 55. Freie Bewegung eines Teilchens mit dem Spin Null

Wie in § 53 festgestellt worden ist, ist der Begriff der freien Bewegung von Teilchen eine Idealisierung. Diese Idealisierung entfernt sich bei der Untersuchung von Teilchen mit dem Spin Null besonders weit von der Wirklichkeit, weil die bekannten Teilchen (π-Mesonen, K-Mesonen) mit anderen Teilchen und Feldern sehr stark wechselwirken. Das Studium der Lösungen von Gleichung (54.5) für die freie Bewegung von Teilchen mit dem Spin Null ist aber von großem methodischem Interesse. Aus diesem Grunde werden wir diese Lösungen hier behandeln.

Wir suchen Lösungen der Gleichung (54.5) für Zustände mit einem bestimmten Impuls. Dann ist

$$\psi = A \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}\mathfrak{r} - \varepsilon t)\right\}. \tag{55.1}$$

Durch Einsetzen von (55.1) in (54.5) überzeugen wir uns, daß diese Gleichung erfüllt ist, wenn

$$\varepsilon = \pm E_p \quad \text{mit} \quad E_p = c\sqrt{\mathfrak{p}^2 + M^2c^2} \tag{55.2}$$

die Energie des Teilchens ist.

Es gibt also zwei Typen von Lösungen der Gleichung (54.5) für Zustände mit einem bestimmten Impuls:

$$\psi_{(+)} = A_1 \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}\mathfrak{r} - E_p t)\right\}, \tag{55.3}$$

$$\psi_{(-)} = A_2 \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}\mathfrak{r} + E_p t)\right\}. \tag{55.4}$$

Wir setzen (55.3) und (55.4) in (54.16) ein und finden

$$\varrho_{(+)} = \frac{eE_p}{Mc^2}\psi^*_{(+)}\psi_{(+)}, \tag{55.5}$$

$$\varrho_{(-)} = -\frac{eE_p}{Mc^2}\psi^*_{(-)}\psi_{(-)}. \tag{55.6}$$

Die Lösungen vom Typ $\psi_{(+)}$ entsprechen also der freien Bewegung von Teilchen mit dem Impuls $\mathfrak{p}$ und dem positiven Vorzeichen der Ladung e; die Lösungen vom Typ $\psi_{(-)}$ beschreiben die freie Bewegung von Teilchen mit dem entgegengesetzten Vorzeichen der Ladung $(-e)$. Die allgemeine Lösung der Gleichung (54.5) ist eine Linearkombination aus den Lösungen $\psi_{(+)}$ und $\psi_{(-)}$.

Stellt man an die freie Bewegung der Teilchen eine Periodizitätsbedingung (große Periode L in Richtung aller drei kartesischen Koordinatenachsen), dann nehmen die Komponenten des Wellenzahlvektors $\mathfrak{k} = \mathfrak{p}/\hbar$ die diskreten Werte

$$k_i = \frac{2\pi}{L}n_i, \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \quad i = 1, 2, 3, \ldots \tag{55.7}$$

an. In diesem Falle kann man die allgemeine Lösung der Gleichung (54.5) für die freie Bewegung eines Teilchens mit dem Spin Null und positiver Ladung in

der Form

$$\psi_{(+)} = L^{-3/2} \sum_k A_k \exp\{i[\mathfrak{k}\mathfrak{r} - \omega(\mathfrak{k})\, t]\}$$

schreiben mit

$$\hbar\,\omega(\mathfrak{k}) = E_p.$$

Für ein Teilchen mit negativer Ladung ist

$$\psi_{(-)} = L^{-3/2} \sum_k B_k \exp\{i[\mathfrak{k}\mathfrak{r} + \omega(\mathfrak{k})\, t]\}.$$

Für eine reelle Funktion ψ ist $\varrho = 0$.

Man erhält also zusätzliche Freiheitsgrade gegenüber der nichtrelativistischen Gleichung, wenn man zu einer relativistischen Gleichung der Quantenmechanik übergeht. In der nichtrelativistischen Theorie gibt es nur einen Zustand für ein freies Teilchen mit einem bestimmten Impuls. In der relativistischen Theorie geladener Teilchen mit dem Spin Null gibt es für ein freies Teilchen mit einem bestimmten Impuls drei Lösungen, die man den drei möglichen Werten für die Ladung des Teilchens zuordnen kann. Der neue Freiheitsgrad hängt demnach mit der elektrischen Ladung des Teilchens zusammen.

In diesem Kapitel werden wir uns mit den komplexen Wellenfunktionen für Teilchen mit dem Spin Null befassen; diese Funktionen entsprechen den beiden Vorzeichen der Ladung $\pm e$.

Um die beiden zusätzlichen Freiheitsgrade besser veranschaulichen zu können, schreibt man die Gleichung (54.5) für die komplexen Wellenfunktionen als System von zwei in den Zeitableitungen linearen Gleichungen für die beiden Funktionen φ und χ. Wir setzen

$$\psi = (\varphi + \chi); \quad i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = Mc^2(\varphi - \chi) \tag{55.8}$$

und überzeugen uns, daß das Gleichungssystem

$$\left.\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2(\varphi + \chi) + Mc^2 \varphi, \\ i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} &= \frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2(\varphi + \chi) - Mc^2 \chi \end{aligned}\right\} \tag{55.9}$$

der Gleichung (54.5) äquivalent ist.

Zur Vereinfachung der Schreibweise kann man die Funktionen φ und χ als die beiden Komponenten einer Funktion $\boldsymbol{\Psi}$ ansehen, die man sich als Matrix[1])

$$\boldsymbol{\Psi} = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} \tag{55.10}$$

[1]) Im allgemeinen Falle, in welchem das Teilchen außer den drei Translationsfreiheitsgraden noch zusätzliche Freiheitsgrade mit diskreten Veränderlichen hat, kann die Wellenfunktion als einspaltige Matrix mit mehreren Komponenten dargestellt werden. Für ein Teilchen ohne Spin hängt der zusätzliche Freiheitsgrad mit der Ladung zusammen. Für geladene Teilchen nimmt die entsprechende Variable zwei Werte an, und die Funktion hat zwei Komponenten. In § 61 werden wir Teilchen kennenlernen, deren zusätzliche Freiheitsgrade nicht nur mit der Ladung zusammenhängen, sondern mit einer Veränderlichen, die die beiden möglichen Spinprojektionen des Teilchens beschreibt. Diese Teilchen werden durch vierkomponentige Funktionen beschrieben.

mit einer Spalte vorstellt. Ferner führen wir die drei Matrizen

$$\boldsymbol{\tau}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\tau}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\tau}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{55.11}$$

ein, die den Beziehungen

$$\boldsymbol{\tau}_k^2 = 1, \quad \boldsymbol{\tau}_k \boldsymbol{\tau}_l = -\boldsymbol{\tau}_l \boldsymbol{\tau}_k = \mathrm{i}\boldsymbol{\tau}_m$$

genügen. Die Indizes k, l und m nehmen die Werte 1, 2 und 3 an und können zyklisch vertauscht werden. Jetzt kann man die Gleichung (55.9) als eine Gleichung in Hamiltonscher Form schreiben:

$$\left(\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \mathbf{H}_f\right) \boldsymbol{\Psi} = 0, \tag{55.12}$$

die wir als Klein-Gordon-Gleichung bezeichnen werden. Der Hamilton-Operator in Gleichung (55.12) ist

$$\mathbf{H}_f = (\boldsymbol{\tau}_3 + \mathrm{i}\boldsymbol{\tau}_2) \frac{\mathbf{p}^2}{2M} + Mc^2 \boldsymbol{\tau}_3. \tag{55.13}$$

Wenden wir auf (55.12) den Operator $\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{H}_f$ an und berücksichtigen die Gleichung $\mathbf{H}_f^2 = c^2 \mathbf{p}^2 + M^2 c^4$, so erhalten wir eine Gleichung zweiter Ordnung

$$\left[\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + c^2 \mathbf{p}^2 + M^2 c^4\right] \boldsymbol{\Psi} = 0.$$

Aus dieser Gleichung folgt, daß jede Komponente der Funktion (55.10) die Gleichung (54.5) erfüllt.

Durch Einsetzen von (55.8) in (54.16) und unter Verwendung von (55.10) und (55.11) finden wir für die elektrische Ladungsdichte

$$\varrho = e(\varphi^* \varphi - \chi^* \chi) = e \boldsymbol{\Psi}^\dagger \tau_3 \boldsymbol{\Psi}, \tag{55.14}$$

worin

$$\boldsymbol{\Psi}^\dagger = (\varphi^*, \chi^*)$$

die zu (55.10) hermitesch konjugierte Funktion ist. In gleicher Weise kann man den Ausdruck (54.15) für die Stromdichte umformen in

$$\mathfrak{j} = \frac{e\hbar}{2M\mathrm{i}} \{\boldsymbol{\Psi}^\dagger \boldsymbol{\tau}_3(\boldsymbol{\tau}_3 + \mathrm{i}\boldsymbol{\tau}_2) \nabla \boldsymbol{\Psi} - (\nabla \boldsymbol{\Psi}^\dagger) \boldsymbol{\tau}_3(\boldsymbol{\tau}_3 + \mathrm{i}\boldsymbol{\tau}_2) \boldsymbol{\Psi}\}. \tag{55.15}$$

Wie schon früher bemerkt worden ist, folgt aus der Kontinuitätsgleichung (54.7), daß das Integral

$$\int \varrho \,\mathrm{d}\tau = e \int \boldsymbol{\Psi}^\dagger \boldsymbol{\tau}_3 \boldsymbol{\Psi} \,\mathrm{d}\tau$$

zeitlich konstant ist, wenn man über alle Variablen der Funktionen $\boldsymbol{\Psi}$ integriert. Für ein freies Teilchen kann diese Größe auf $+e$ oder $-e$ normiert werden, je nach dem Vorzeichen der Ladung des Teilchens. Die Normierungsvorschrift für die Funktion ist also

$$\int \boldsymbol{\Psi}^\dagger \boldsymbol{\tau}_3 \boldsymbol{\Psi} \,\mathrm{d}\tau = \int (\varphi^* \varphi - \chi^* \chi) \,\mathrm{d}\tau = \pm 1. \tag{55.16}$$

Betrachten wir jetzt ein freies Teilchen mit dem Spin 0 in einem Volumen V. Wir setzen

$$\Psi = V^{-1/2} \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \chi_0 \end{pmatrix} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}\mathfrak{r} - \varepsilon t)\right\} \tag{55.17}$$

und erhalten durch Einsetzen in (55.12) das Gleichungssystem

$$(\varepsilon - Mc^2)\, \varphi_0 = \frac{\mathfrak{p}^2}{2M}(\varphi_0 + \chi_0),$$

$$(\varepsilon + Mc^2)\, \chi_0 = -\frac{\mathfrak{p}^2}{2M}(\varphi_0 + \chi_0).$$

Dieses System hat eine nichttriviale Lösung für

$$\varepsilon = \pm E_p \quad \text{mit} \quad E_p = c\sqrt{\mathfrak{p}^2 + M^2c^2}.$$

Für $\varepsilon = E_p$ hat die Funktion $\Psi_{(+)}$ die Komponenten

$$\varphi_{0(+)} = \frac{E_p + Mc^2}{2\sqrt{Mc^2 E_p}}, \quad \chi_{0(+)} = \frac{Mc^2 - E_p}{2\sqrt{Mc^2 E_p}}, \tag{55.18}$$

und die Normierungsvorschrift für die Funktion ergibt die Gleichung

$$\varphi_{0(+)}\varphi_{0(+)} - \chi_{0(+)}\chi_{0(+)} = 1. \tag{55.19}$$

Die Lösungen zu $\varepsilon = E_p$ beschreiben demnach ein Teilchen in einem positiven „Ladungszustand". Diese Lösungen werden als *positive Lösungen* bezeichnet. Die positiven Lösungen entsprechen einer positiven Normierung in (55.16).

Für $\varepsilon = -E_p$ hat die Funktion $\Psi_{(-)}$ die Komponenten

$$\varphi_{0(-)} = \frac{Mc^2 - E_p}{2\sqrt{Mc^2 E_p}}, \quad \chi_{0(-)} = \frac{Mc^2 + E_p}{2\sqrt{Mc^2 E_p}}. \tag{55.20}$$

Dabei ist $\varphi_{0(-)}\varphi_{0(-)} - \chi_{0(-)}\chi_{0(-)} = -1$, und es handelt sich um einen Zustand eines Teilchens mit negativer Ladung. Diese Lösungen werden wir kurz als *negative Lösungen* bezeichnen. Sie gehören zur negativen Normierung in (55.16).

In nichtrelativistischer Näherung ist $E_p \approx Mc^2 + \frac{p^2}{2M}$, und die Wellenfunktionen haben folgende Größenordnungen:

$$\left.\begin{aligned} &\varphi_{0(+)} \sim 1, \quad |\chi_{0(+)}| \sim \left(\frac{p}{2Mc}\right)^2 = \left(\frac{v}{2c}\right)^2 \ll 1, \\ &\varphi_{0(-)} \sim \left(\frac{p}{2Mc}\right)^2 = \left(\frac{v}{2c}\right)^2 \ll 1, \quad \chi_{0(-)} \sim 1. \end{aligned}\right\} \tag{55.21}$$

In nichtrelativistischer Näherung ist also für die positiven Ladungszustände $\varphi_{0(+)} \gg \chi_{0(+)}$ und für die negativen Zustände $\varphi_{0(-)} \ll \chi_{0(-)}$.

Aus (55.17), (55.19) und (55.20) entnehmen wir: Wenn die Funktion

$$\Psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} \tag{55.22}$$

zu Lösungen mit positiver Ladung gehört, dann gehört die Funktion

$$\boldsymbol{\Psi}_c = \begin{pmatrix} \chi^* \\ \varphi^* \end{pmatrix} \tag{55.23}$$

zu Lösungen mit negativer Ladung und umgekehrt; wenn $\boldsymbol{\Psi}$ eine Lösung für negative Ladung ist, dann ist $\boldsymbol{\Psi}_c$ eine Lösung für positive Ladung. Die Lösung (55.23) nennt man die zu (55.22) *ladungskonjugierte* Lösung. Der Zusammenhang zwischen diesen Lösungen wird durch die Beziehung $\boldsymbol{\Psi}_c = \boldsymbol{\tau}_1 \boldsymbol{\Psi}^*$ gegeben. Bei der Transformation $\boldsymbol{\Psi} \to \boldsymbol{\Psi}_c$ transformieren sich die einzelnen Größen folgendermaßen

$$\varphi_{0(+)} \to \chi_{0(-)}, \quad \chi_{0(+)} \to \varphi_{0(-)}, \quad \mathfrak{p} \to -\mathfrak{p} \quad \text{und} \quad \varepsilon \to -\varepsilon.$$

Der Zustand eines Teilchens werde durch die Funktion $\boldsymbol{\Psi}$ beschrieben. Die Teilchen, die der durch Ladungskonjugation entstehenden Funktion $\boldsymbol{\Psi}_c$ entsprechen, werden dann als *Antiteilchen* bezeichnet. Wenn zum Beispiel das π^--Meson als Teilchen bezeichnet wird, dann nennt man das π^+-Meson Antiteilchen. Die Ladungskonjugation transformiert Teilchen in Antiteilchen und umgekehrt, deshalb bezeichnet man die Ladungskonjugation manchmal auch als *Teilchen-Antiteilchen-Konjugation.*

Ist ein Teilchen mit seinem Antiteilchen identisch, dann bezeichnet man es als ein *neutrales Teilchen.* Teilchen und Antiteilchen brauchen sich nicht nur im Vorzeichen der elektrischen Ladung zu unterscheiden, sie können sich auch in anderen Größen unterscheiden (zum Beispiel im magnetischen Moment, der Nukleonenladung usw.). Bei der Ladungskonjugation ändern alle diese Größen ihr Vorzeichen. Teilchen ohne elektrische Ladung sind nicht immer *wirklich neutrale* Teilchen. Zum Beispiel sind das π^0-Meson und das Photon wirklich neutrale Teilchen, Neutron und Neutrino sind keine wirklich neutralen Teilchen. Die Wellenfunktionen wirklich neutraler Teilchen mit dem Spin Null müssen die Gleichung erfüllen

$$\boldsymbol{\Psi}_c \equiv \boldsymbol{\tau}_1 \boldsymbol{\Psi}^* = \alpha \boldsymbol{\Psi} \quad \text{mit} \quad |\alpha| = 1. \tag{55.24}$$

Die zweifache Anwendung der Ladungskonjugation ist der identischen Transformation äquivalent. Es muß daher die Gleichung $\alpha^2 = 1$ oder $\alpha = \pm 1$ erfüllt sein. Es sind also zwei Arten wirklich neutraler Teilchen möglich: *a)* neutrale Teilchen mit *positiver Ladungsparität,* für die $\alpha = 1$ ist, und *b)* neutrale Teilchen mit *negativer Ladungsparität,* für die $\alpha = -1$ ist. Die Wellenfunktionen dieser Teilchen gehorchen den Gleichungen

$$\boldsymbol{\Psi}_c \equiv \boldsymbol{\tau}_1 \boldsymbol{\Psi}^* = \boldsymbol{\Psi} \quad \text{oder} \quad \varphi = \chi^*; \tag{55.25}$$

$$\boldsymbol{\Psi}_c \equiv \boldsymbol{\tau}_1 \boldsymbol{\Psi}^* = -\boldsymbol{\Psi} \quad \text{oder} \quad \varphi = -\chi^*. \tag{55.26}$$

Durch Einsetzen von (55.25) und (55.26) in (55.8) finden wir die Bedingungen, denen die Wellenfunktionen (der Gleichung zweiter Ordnung in der Zeit) für neutrale Teilchen genügen müssen:

$$\psi_{\text{II}} \equiv (\varphi + \varphi^*) = \psi_{\text{II}}^* \tag{55.27}$$

für Teilchen mit positiver Ladungsparität und

$$\psi_0 \equiv (\varphi - \varphi^*) = -\psi_0^*$$

für Teilchen mit negativer Ladungsparität. Durch Einführung der Funktion $\psi_0' = i\psi_0$ geht die letzte Gleichung über in

$$\psi_0' \equiv i(\varphi - \varphi^*) = \psi_0^{*\prime}. \tag{55.28}$$

Neutrale Teilchen werden also durch reelle Wellenfunktionen beschrieben.

Die Ladungsparität neutraler Teilchen wird experimentell durch Untersuchung ihrer Wechselwirkungen mit anderen Teilchen bestimmt. Die neutralen π-Mesonen (π^0-Mesonen) sind zum Beispiel Teilchen mit positiver Ladungsparität. Die Photonen (die Quanten des elektromagnetischen Feldes) sind Teilchen mit negativer Ladungsparität. Die Potentiale des elektromagnetischen Feldes ändern bei Ladungskonjugation ihr Vorzeichen, weil dabei das Vorzeichen der elektrischen Ladungen geändert wird. Aus diesem Sachverhalt folgt die negative Ladungsparität der Photonen. Die positive Ladungsparität der π^0-Mesonen folgt aus der experimentellen Tatsache, daß ein π^0-Meson in zwei Photonen zerfällt.

§ 56*. Freie Bewegung eines Teilchens mit dem Spin Null in der Feshbach-Villars-Darstellung

Aus den Gleichungen (55.18) und (55.20) folgt, daß Zustände mit einem bestimmten Vorzeichen der Ladung durch die beiden Komponenten φ und χ dargestellt werden, die dem Gleichungssystem erster Ordnung in der Zeit (55.9) genügen. In nichtrelativistischer Näherung ist in jedem Ladungszustand eine dieser Komponenten bedeutend größer als die andere, und die Wellenfunktion reduziert sich näherungsweise auf nur eine Komponente. Zum Beispiel gilt für Zustände mit positiver Ladung $\varphi_{0(+)} \gg \chi_{0(+)}$.

Man kann aber auch zu einer Darstellung übergehen (Feshbach und Villars [18]), in der für ein freies Teilchen mit bestimmtem Impuls zu jedem Ladungszustand nur eine Funktion gehört, und zwar für beliebige Beträge der Impulse des Teilchens. Die Wellenfunktionen in der neuen Darstellung ($\boldsymbol{\Phi}$-Darstellung) werden wir mit dem Buchstaben $\boldsymbol{\Phi}$ bezeichnen. Der Übergang zu dieser Darstellung wird durch die Matrix

$$\mathbf{U} = \frac{(E_p + Mc^2) + \boldsymbol{\tau}_1(E_p - Mc^2)}{2\sqrt{Mc^2 E_p}} \tag{56.1}$$

realisiert mit $E_p = c\sqrt{p^2 + M^2c^2}$. Die Matrix $\mathbf{U}$ ist nicht im üblichen Sinne unitär wegen

$$\mathbf{U}^{-1} = \boldsymbol{\tau}_3 \mathbf{U}^\dagger \boldsymbol{\tau}_3 = \frac{(E_p + Mc^2) - \boldsymbol{\tau}_1(E_p - Mc^2)}{2\sqrt{Mc^2 E_p}}. \tag{56.2}$$

Die Transformation der Funktionen

$$\boldsymbol{\Phi} = \mathbf{U}\boldsymbol{\Psi} \quad \text{und} \quad \boldsymbol{\Phi}^\dagger = \boldsymbol{\Psi}^\dagger \mathbf{U}^\dagger \tag{56.3}$$

läßt aber die Normierung (55.16) der Lösungen der Klein-Gordon-Gleichung invariant

$$\int \boldsymbol{\Psi}^\dagger \boldsymbol{\tau}_3 \boldsymbol{\Psi} \, d\tau = \int \boldsymbol{\Phi}^\dagger \boldsymbol{\tau}_3 \boldsymbol{\Phi} \, d\tau. \tag{56.4}$$

Nach (56.4) kann man das Integral

$$\langle \boldsymbol{\Psi} | \boldsymbol{\Psi}' \rangle_\Phi \equiv \int \boldsymbol{\Psi}^\dagger \boldsymbol{\tau}_3 \boldsymbol{\Psi}' \, d\tau$$

als *verallgemeinertes Skalarprodukt* oder Φ-*Produkt* der beiden Funktionen $\boldsymbol{\Psi}$ und $\boldsymbol{\Psi}'$ bezeichnen. Ferner nennen wir einen beliebigen Operator $\mathbf{A}$ Φ-*unitär*, wenn es das Φ-Produkt invariant läßt, d. h., wenn er die Gleichung

$$\langle \boldsymbol{\Psi} | \boldsymbol{\Psi}' \rangle_\Phi = \langle \mathbf{A}\boldsymbol{\Psi} | \mathbf{A}\boldsymbol{\Psi}' \rangle_\Phi$$

erfüllt. Ein Operator $\mathbf{A}$ ist Φ-unitär, wenn die Operatorgleichung

$$\mathbf{A}^{\mathrm{H}} \equiv \boldsymbol{\tau}_3 \mathbf{A}^\dagger \boldsymbol{\tau}_3 = \mathbf{A}^{-1} \tag{56.4a}$$

gilt. Ein mit $\boldsymbol{\tau}_3$ vertauschbarer Φ-unitärer Operator ist im üblichen Sinne unitär.

Die mittlere Ladung im Zustand Ψ wird durch das Integral

$$Q = e \int \boldsymbol{\Psi}^\dagger \boldsymbol{\tau}_3 \boldsymbol{\Psi} \, d\tau$$

gegeben. Wie in § 139 gezeigt wird, wird die mittlere Energie im Zustand $\boldsymbol{\Psi}$ durch ein Integral der Gestalt

$$E = \int \boldsymbol{\Psi}^\dagger \boldsymbol{\tau}_3 \mathbf{H}_f \boldsymbol{\Psi} \, d\tau$$

ausgedrückt. Diese Regel kann man auf die Berechnung des Mittelwertes eines beliebigen Operators ausdehnen:

$$\langle L \rangle = \int \boldsymbol{\Psi}^\dagger \boldsymbol{\tau}_3 \mathbf{L} \boldsymbol{\Psi} \, d\tau .$$

Da der Mittelwert reell sein muß, muß die Gleichung

$$\int \boldsymbol{\Psi}^\dagger \boldsymbol{\tau}_3 \mathbf{L} \boldsymbol{\Psi} \, d\tau = \left(\int \boldsymbol{\Psi}^\dagger \boldsymbol{\tau}_3 \mathbf{L} \boldsymbol{\Psi} \, d\tau \right)^\dagger$$

erfüllt sein. Diese Bedingung ist für

$$\mathbf{L}^{\mathrm{H}} \equiv \boldsymbol{\tau}_3 \mathbf{L}^\dagger \boldsymbol{\tau}_3 = \mathbf{L}$$

erfüllt. Die letzte Gleichung kann man *verallgemeinerte Hermitezitätsbedingung* für einen Operator nennen. Ist ein Operator im üblichen Sinne hermitesch und kommutiert er mit $\boldsymbol{\tau}_3$, dann ist er auch im verallgemeinerten Sinne hermitesch. Der Hamilton-Operator erfüllt die verallgemeinerte Hermitezitätsbedingung: $\mathbf{H}_f^{\mathrm{H}} = \mathbf{H}_f$.

Bei der Transformation (56.3) der Funktionen transformieren sich alle Operatoren nach der Regel

$$\mathbf{L}_\Phi = \mathbf{U}\mathbf{L}\mathbf{U}^{-1}. \tag{56.5}$$

Wir transformieren die Funktion

$$\boldsymbol{\Psi}_{(+)} = V^{-1/2} \begin{pmatrix} \varphi_{0(+)} \\ \chi_{0(+)} \end{pmatrix} \exp\left\{ \frac{i}{\hbar} (\mathfrak{p}\mathfrak{r} - E_p t) \right\}, \tag{56.6}$$

für einen Zustand mit positiver Ladung nach der Regel (56.3) und finden mit (55.18) die betreffende Funktion in der Φ-Darstellung

$$\boldsymbol{\Phi}_{\mathfrak{p}(+)} = V^{-1/2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \exp\left\{ \frac{i}{\hbar} (\mathfrak{p}\mathfrak{r} - E_p t) \right\}. \tag{56.7}$$

Die Transformation der Funktion

$$\mathbf{\Psi}_{(-)} = V^{-1/2} \begin{pmatrix} \varphi_{0(-)} \\ \chi_{0(-)} \end{pmatrix} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}\mathfrak{r} + E_p t)\right\}$$

für einen Zustand mit negativer Ladung ergibt in der Φ-Darstellung die Funktion

$$\mathbf{\Phi}_{\mathfrak{p}(-)} = V^{-1/2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}\mathfrak{r} + E_p t)\right\}. \tag{56.8}$$

Für $V = L^3$ nimmt der Impuls die diskreten Werte

$$p_i = \frac{2\pi\hbar n_i}{L}, \quad n_i = 0, 1, \ldots; \quad i = 1, 2, 3 \tag{56.9}$$

an. In der Feshbach-Villars-Darstellung wird der Hamilton-Operator (55.13) für ein freies Teilchen mit dem Spin Null und einem bestimmten Impuls $\mathfrak{p}$ durch eine einfache Diagonalmatrix dargestellt:

$$\mathbf{H}_\Phi = \mathbf{U}\mathbf{H}_f\mathbf{U}^{-1} = \boldsymbol{\tau}_3 E_p. \tag{56.10}$$

Die Gleichung (55.12) lautet also in der Feshbach-Villars-Darstellung

$$i\hbar\frac{\partial \mathbf{\Phi}_{\mathfrak{p}\lambda}}{\partial t} = \boldsymbol{\tau}_3 E_p \mathbf{\Phi}_{\mathfrak{p}\lambda}. \tag{56.11}$$

Für Zustände mit positiver Ladung (56.7) ist $\lambda = +$ und für Zustände mit negativer Ladung (56.8) $\lambda = -$.

Die Funktionen $\mathbf{\Phi}_{\mathfrak{p}\lambda}$ bilden ein vollständiges Orthonormalsystem

$$\int \mathbf{\Phi}^\dagger_{\mathfrak{p}'\lambda'}\boldsymbol{\tau}_3\mathbf{\Phi}_{\mathfrak{p}\lambda}\,d\tau = \lambda\delta_{\mathfrak{p}'\mathfrak{p}}\delta_{\lambda'\lambda} \tag{56.12}$$

mit $\lambda', \lambda = +, -$; $\mathfrak{p}'$ und $\mathfrak{p}$ durchlaufen die durch die Beziehungen (56.9) gegebenen Werte.

Ein freies Teilchen hat einen bestimmten Wert der elektrischen Ladung. Die Gleichung (56.11) läßt aber auch Zustände zu, in denen gleichzeitig Teilchen beider Ladungen vorhanden sind ($\lambda = +, -$). Diese Zustände werden durch Wellenfunktionen $\mathbf{\Phi}$ beschrieben, die lineare Superpositionen aus den Zuständen $\mathbf{\Phi}_{\mathfrak{p}\lambda}$ sind:

$$\mathbf{\Phi} = \sum_{\mathfrak{p},\lambda} a_{\mathfrak{p}\lambda}\mathbf{\Phi}_{\mathfrak{p}\lambda} = \sum_{\mathfrak{p}} (a_{\mathfrak{p}+}\mathbf{\Phi}_{\mathfrak{p}+} + a_{\mathfrak{p}-}\mathbf{\Phi}_{\mathfrak{p}-}). \tag{56.13}$$

Mit Hilfe der Orthogonalitätsbedingungen kann man leicht zeigen, daß die Koeffizienten

$$a_{\mathfrak{p}\lambda} = \lambda \int \mathbf{\Phi}^\dagger_{\mathfrak{p}\lambda}\boldsymbol{\tau}_3\mathbf{\Phi}\,d\tau \tag{56.14}$$

sind. Aus der Normierungsvorschrift für die Funktion $\mathbf{\Phi}$ folgt dann

$$e\int \mathbf{\Phi}^\dagger\boldsymbol{\tau}_3\mathbf{\Phi}\,d\tau = e\sum_{\mathfrak{p}}(|a_{\mathfrak{p}+}|^2 - a_{\mathfrak{p}-}|^2) = \pm Ne,$$

wenn $\pm Ne$ die Gesamtladung des Systems (N kann auch gleich 1 sein), $e\sum_{\mathfrak{p}}|a_{\mathfrak{p}+}|^2$ die Gesamtladung aller positiv geladenen Teilchen und $e\sum_{\mathfrak{p}}|a_{\mathfrak{p}-}|^2$ die Gesamtladung aller negativ geladenen Teilchen sind.

§ 57*. Integrale der Bewegung und Eigenwerte in der relativistischen Theorie eines Teilchens mit dem Spin Null

Genau wie in der nichtrelativistischen Theorie (s. § 31) wird die zeitliche Änderung eines Zustandes in der relativistischen Theorie für Teilchen mit dem Spin Null durch die Wellenfunktionen

$$\boldsymbol{\Psi}(\xi, t) = \begin{pmatrix} \varphi(\xi, t) \\ \chi(\xi, t) \end{pmatrix} \tag{57.1}$$

charakterisiert. Die Zeitabhängigkeit dieser Funktionen folgt aus der Gleichung

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{\Psi}(\xi, t) = \mathbf{H}_f \boldsymbol{\Psi}(\xi, t), \tag{57.2}$$

in der $\mathbf{H}_f$ der Hamilton-Operator ist.

In der üblichen Darstellung wurde der Hamilton-Operator für ein freies Teilchen durch den Ausdruck (55.13) gegeben. Die Hamilton-Operatoren für Teilchen in einem äußeren Feld werden im nächsten Paragraphen angegeben. Aus der Gleichung (57.2) kann man den Wert der Funktion (57.1) in jedem beliebigen Zeitpunkt t ausrechnen, wenn der Funktionswert zur Zeit $t = 0$ bekannt ist. Die Zustandsänderung im Laufe der Zeit kann man auch durch die Transformation

$$\boldsymbol{\Psi}(\xi, t) = \mathbf{S}(t)\, \boldsymbol{\Psi}(\xi, 0) \tag{57.3}$$

beschreiben. Der Transformationsoperator

$$\mathbf{S}(t) = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar} \mathbf{H}_f t\right) \tag{57.4}$$

ist dabei Φ-unitär:

$$\mathbf{S}^{\mathrm{H}}(t) = \boldsymbol{\tau}_3 \mathbf{S}^{\dagger} \boldsymbol{\tau}(t)\,_3 = \mathbf{S}^{-1}(t). \tag{57.5}$$

Neben dem oben verwendeten Schrödinger-Bild für die zeitliche Änderung eines Zustandes gibt es in der relativistischen Theorie noch ein anderes Bild — das Heisenberg-Bild. In diesem Bild ändern sich die Wellenfunktionen zeitlich nicht, aber die Operatoren sind zeitabhängig. Der Übergang vom Schrödinger- zum Heisenberg-Bild erfolgt für Funktionen und Operatoren nach den verallgemeinerten unitären Transformationen

$$\boldsymbol{\Psi}_\Gamma(\xi) = \mathbf{S}^{-1}(t)\, \boldsymbol{\Psi}(\xi, t), \tag{57.6}$$

$$\mathbf{F}_\Gamma(t) = \mathbf{S}^{-1}(t)\, \mathbf{F}\mathbf{S}(t). \tag{57.7}$$

Der Transformationsoperator $\mathbf{S}(t)$ wird durch (57.4) gegeben, und es ist

$$\mathbf{S}^{-1}(t) = \exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar} \mathbf{H}_f t\right\}.$$

Aus (57.7) folgt (s. zum Beispiel die Ableitung von (31.8)) die Operatorgleichung

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}\mathbf{F}}{\mathrm{d}t} = [\mathbf{F}, \mathbf{H}_f], \tag{57.8}$$

die in ihrer Form der Operatorgleichung (31.8) der nichtrelativistischen Quantenmechanik entspricht. Eine Folge von (57.8) ist die Feststellung, daß physikalische Größen F, deren Operatoren $\mathbf{F}$ mit dem Operator $\mathbf{H}_f$ vertauschbar sind, Integrale der Bewegung sind, d. h., die Mittelwerte dieser Größen in einem beliebigen Zustand bleiben zeitlich unverändert.

Ein Grundpostulat der nichtrelativistischen Quantenmechanik ist die Behauptung (s. § 8), daß die Eigenwerte der Operatoren die möglichen Meßergebnisse für die betreffenden Größen in einem beliebigen Zustand charakterisieren. Um diese Behauptung in der relativistischen Theorie beibehalten zu können, muß man die Definition einiger Operatoren abändern. Wir zeigen das am Beispiel eines freien Teilchens. Die Eigenwerte und die Eigenfunktionen des Operators $\mathbf{H}_f$ für ein freies Teilchen mit einem bestimmten Impuls werden aus der Gleichung

$$\mathbf{H}_f \boldsymbol{\Psi} = \varepsilon \boldsymbol{\Psi} \tag{57.9}$$

mit

$$\mathbf{H}_f = (\boldsymbol{\tau}_3 + \mathrm{i}\boldsymbol{\tau}_2)\frac{p^2}{2M} + Mc^2\boldsymbol{\tau}_3$$

berechnet.

Wie man leicht zeigt, hat die Gleichung (57.9) die beiden Lösungen

$$\boldsymbol{\Psi}_\lambda(\mathfrak{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\begin{pmatrix}\varphi_{0\lambda}\\ \chi_{0\lambda}\end{pmatrix}\exp\left(\frac{\mathrm{i}\,\mathfrak{p}\mathfrak{r}}{\hbar}\right), \quad \lambda = +, -, \tag{57.10}$$

zu den Eigenwerten

$$\varepsilon_\lambda = \lambda E_p, \tag{57.11}$$

$\varphi_{0\lambda}$ und $\chi_{0\lambda}$ sind durch die Ausdrücke (55.18) und (55.20) definiert. Einer dieser Eigenwerte ist negativ:

$$\varepsilon_- = -c\sqrt{p^2 + M^2c^2}.$$

Er kann folglich nicht der Energie eines freien Teilchens entsprechen, die immer positiv ist.

In der nichtrelativistischen Quantentheorie haben die Eigenwerte des Hamilton-Operators eine Doppelrolle gespielt: Sie bestimmten die Energie der stationären Zustände und die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktionen. In der relativistischen Theorie bestimmen die Eigenwerte des Hamilton-Operators ebenfalls die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktionen. So haben wir nach (57.3)

$$\boldsymbol{\Psi}_\lambda(\mathfrak{r}, t) = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathbf{H}_f t\right)\boldsymbol{\Psi}_\lambda(\mathfrak{r}) = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\lambda E_p t\right)\boldsymbol{\Psi}_\lambda(\mathfrak{r}).$$

Die Energie der stationären Zustände ist aber immer positiv, d. h., die Energie wird durch die Eigenwerte des Hamilton-Operators $\mathbf{H}_f$ nur bis auf das Vorzeichen bestimmt. Tatsächlich stimmt die Energie eines Systems in einem stationären Zustand mit dem Mittelwert der Energie überein:

$$E_\lambda = \langle E_\lambda\rangle = \int \boldsymbol{\Psi}_\lambda^\dagger \boldsymbol{\tau}_3 \mathbf{H}_f \boldsymbol{\Psi}_\lambda \mathrm{d}\tau.$$

Verwenden wir weiter die Gleichungen

$$\mathbf{H}_f \boldsymbol{\Psi}_\lambda = \varepsilon_\lambda \boldsymbol{\Psi}_\lambda = \lambda E_p \boldsymbol{\Psi}_\lambda$$

und

$$\int \Psi_\lambda^\dagger \boldsymbol{\tau}_3 \Psi_\lambda \mathrm{d}\tau = \lambda,$$

so finden wir

$$E_\lambda = \lambda \varepsilon_\lambda = |\varepsilon_\lambda| = E_p.$$

Die Energie der stationären Zustände ist also sowohl für $\lambda = 1$ als auch für $\lambda = -1$ positiv.

In der nichtrelativistischen Theorie entsprachen die Zusammenhänge zwischen den Operatoren den Zusammenhängen zwischen klassischen Größen. Zum Beispiel entsprach nach (17.5) der Zusammenhang zwischen den Operatoren für Geschwindigkeit und Impuls eines Teilchens dem Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Impuls in der nichtrelativistischen Mechanik. In der relativistischen Quantentheorie wird diese Korrespondenz verletzt. Wir zeigen das am Beispiel des Geschwindigkeitsoperators. Unter Verwendung von (57.8) und (55.13) finden wir

$$\frac{\mathrm{d}\mathfrak{r}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\mathfrak{r}, \mathbf{H}_f] = (\boldsymbol{\tau}_3 + \mathrm{i}\boldsymbol{\tau}_2)\frac{\mathfrak{p}}{M}. \tag{57.12}$$

Die klassische relativistische Theorie ergibt aber bekanntlich die folgende Beziehung:

$$\frac{\mathrm{d}\mathfrak{r}}{\mathrm{d}t} = \frac{c^2\mathfrak{p}}{E}. \tag{57.13}$$

Da die Matrix $(\boldsymbol{\tau}_3 + \mathrm{i}\boldsymbol{\tau}_2) = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix}$ Nullen als Eigenwerte hat, sind auch die Eigenwerte des Geschwindigkeitsoperators (57.12) Null. Hier erkennen wir erneut, daß die Eigenwerte eines Operators in der relativistischen Theorie nicht immer den möglichen Meßergebnissen entsprechen. Würden alle Geschwindigkeitsmessungen den Wert Null ergeben, dann wäre auch der Mittelwert der Geschwindigkeit in allen Zuständen gleich Null. Es können also nicht alle Operatoren der nichtrelativistischen Quantentheorie unmittelbar in die relativistische Theorie für ein Teilchen übernommen werden. Wir haben schon in § 53 bemerkt, daß einige Operatoren abgeändert werden müssen, zum Beispiel der Ortsoperator eines Teilchens. In der nichtrelativistischen Theorie gehört zum Ortsoperator $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}$ eines Teilchens die Eigenfunktion $\delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')$; diese läßt zu, das Teilchen in der Nähe des Punktes $\mathfrak{r}'$ in einem beliebig kleinen Volumen zu lokalisieren. In der relativistischen Quantentheorie sind die Möglichkeiten einer konsequenten Einteilchen-Beschreibung begrenzt. Der Begriff eines Teilchens kann nur dann aufrechterhalten werden, wenn man nicht zuläßt, daß es (durch äußere Felder) in Volumina kleiner als $\hbar/Mc$ lokalisiert wird.

Mathematisch bedeutet die Möglichkeit, den Begriff eines Teilchens in der relativistischen Theorie beibehalten zu können, die Forderung, nur solche Operatoren beizubehalten, die verschiedene Ladungszustände nicht miteinander vermischen. Solche Operatoren werden wir gerade oder Einteilchen-Operatoren nennen. Der Operator $[\boldsymbol{F}]$ ist ein gerader Operator, falls

$$[\boldsymbol{F}]\Psi_{(+)} = \Psi'_{(+)}, \quad [\boldsymbol{F}]\Psi_{(-)} = \Psi'_{(-)} \tag{57.14}$$

gilt. Der Operator $\{\boldsymbol{F}\}$ ist ein ungerader Operator, wenn

$$\{\boldsymbol{F}\}\Psi_{(+)} = \Psi'_{(-)}, \quad \{\boldsymbol{F}\}\Psi_{(-)} = \Psi'_{(+)} \tag{57.14a}$$

ist. Der Hamilton-Operator $\boldsymbol{H}_f$ und der Impulsoperator $\mathfrak{p} = -i\hbar\nabla$ sind gerade Operatoren:

$$\boldsymbol{H}_f = [\boldsymbol{H}_f], \quad \mathfrak{p} = [\mathfrak{p}].$$

Allgemein kann man einen beliebigen Operator in einen geraden und in einen ungeraden Anteil zerlegen:

$$\boldsymbol{F} = [\boldsymbol{F}] + \{\boldsymbol{F}\},$$

oder mit anderen Worten: Von jedem beliebigen Operator $\boldsymbol{F}$ kann man einen Einteilchen-Anteil $[\boldsymbol{F}]$ abtrennen.

Um die Eigenschaften der geraden und ungeraden Operatoren einfacher untersuchen zu können, verwenden wir die Feshbach-Villars-Darstellung (Φ-Darstellung) mit Wellenfunktionen, in denen der Impuls die unabhängige Variable ist (Impulsdarstellung).

In der Φ-Darstellung werden die Wellenfunktionen für die beiden möglichen Vorzeichen der Ladung durch die Ausdrücke (56.7) und (56.8) gegeben. Die geraden Operatoren müssen also in der Φ-Darstellung Diagonalmatrizen sein. Zum Beispiel hat der Hamilton-Operator nach (56.10) die Gestalt

$$\mathbf{H}_\Phi = [\mathbf{H}_\Phi] = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} E_p. \tag{57.15}$$

Der Impulsoperator ($\mathfrak{p} = \mathrm{p}$) ist mit der Transformationsmatrix $\mathbf{U}$ vertauschbar, daher ist

$$\mathfrak{p}_\Phi = \mathbf{U}\mathfrak{p}\mathbf{U}^{-1} = \mathfrak{p} = [\mathfrak{p}]. \tag{57.16}$$

Da ein gerader Operator in der Φ-Darstellung eine Diagonalmatrix ist, ist die Zerlegung eines beliebigen Operators in einen geraden und einen ungeraden Anteil ganz einfach; für

$$\mathbf{F}_\Phi = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{pmatrix} \text{ ist } [\mathbf{F}_\Phi] = \begin{pmatrix} F_{11} & 0 \\ 0 & F_{22} \end{pmatrix}, \quad \{\mathbf{F}\} = \begin{pmatrix} 0 & F_{12} \\ F_{21} & 0 \end{pmatrix}. \tag{57.17}$$

Wir kommen jetzt zur Behandlung des Ortsoperators $\mathfrak{r} = i\hbar\nabla_{\mathrm{p}}$. Mit Hilfe der expliziten Gestalt der Transformationsmatrix $\mathbf{U}$ (56.1) erhalten wir für den Ortsoperator in der Φ-Darstellung

$$\mathfrak{r}_\Phi = \mathbf{U}(i\hbar\nabla_{\mathrm{p}})\mathbf{U}^{-1} = i\hbar\nabla_{\mathrm{p}} - \frac{i\hbar\mathrm{p}\boldsymbol{\tau}_1}{2(p^2 + M^2c^2)}. \tag{57.18}$$

Der Operator $\boldsymbol{\tau}_1$ ist ungerade, deshalb ist der gerade (oder Einteilchen-) Anteil des Orts-Operators in der Φ-Darstellung

$$[\mathfrak{r}_\Phi] = i\hbar\nabla_{\mathrm{p}}. \tag{57.19}$$

Aus der Gestalt des Operators (57.19) folgt sofort, daß dieser Operator zum Impulsoperator kanonisch konjugiert ist. Wir verwenden die explizite Gestalt des geraden Anteils des Ortsoperators (57.19) in der Impulsdarstellung und berechnen nach (57.8) (unter Beachtung von (56.10)) die Zeitableitung dieser Größe:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[\mathfrak{r}_\Phi] = [\nabla_{\mathrm{p}}, \mathbf{H}_\Phi] = \boldsymbol{\tau}_3 \frac{c^2\mathrm{p}}{E_p}. \tag{57.20}$$

Die Eigenwerte des Operators (57.20) sind

$$\frac{c^2\mathrm{p}}{E_p}, \; -\frac{c^2\mathrm{p}}{E_p}.$$

Im Zustand mit $\varepsilon = E_p$ entspricht also der Zusammenhang zwischen den Operatoren für die Zeitableitung von $(\mathfrak{r}_\Phi)$ und dem Impuls dem Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Impuls eines Teilchens in der klassischen Theorie. Man kann daher den Operator $[\mathfrak{r}_\Phi]$ als *Einteilchen-Operator* bezeichnen.

In der Φ-Darstellung sind die Funktionen

$$\Phi_{\mathfrak{r}(+)}(\mathfrak{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \exp\left(-\frac{i\mathfrak{p}\mathfrak{r}}{\hbar}\right) \tag{57.21}$$

die Eigenfunktionen des Operators (57.19) zum Zustandsindex $\mathfrak{r}$, dem Darstellungsindex $\mathfrak{p}$ und zu positiver Ladung des Teilchens.

Der Übergang von der Φ-Darstellung zur üblichen Darstellung erfolgt durch die Transformation

$$\Psi_{\mathfrak{r}(+)}(\mathfrak{p}) = \mathbf{U}^{-1}\Phi_{\mathfrak{r}(+)}(\mathfrak{p}).$$

Mit Hilfe der expliziten Gestalt der Transformationsmatrix (56.1) finden wir die Eigenfunktion des Operators (57.19) in der üblichen Impulsdarstellung:

$$\Psi_{\mathfrak{r}(+)}(\mathfrak{p}) = \frac{(2\pi\hbar)^{-3/2}}{2\sqrt{Mc^2E_p}} \begin{pmatrix} Mc^2 + E_p \\ Mc^2 - E_p \end{pmatrix} \exp\left(-\frac{i\mathfrak{p}\mathfrak{r}}{\hbar}\right). \tag{57.22}$$

Der Übergang von der Impuls- zur Ortsdarstellung geht auf dem Standardweg vor sich (s. § 27):

$$\Psi_{\mathfrak{r}(+)}(\mathfrak{r}') = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \exp\left(\frac{i\mathfrak{p}\mathfrak{r}'}{\hbar}\right) \Psi_{\mathfrak{r}(+)}(\mathfrak{p})\mathrm{d}^3\mathfrak{p}.$$

In diesen Ausdruck setzen wir (57.22) ein und bekommen die Eigenfunktion des geraden Anteils des Ortsoperators (57.19) in der Ortsdarstellung:

$$\Psi_{\mathfrak{r}(+)}(\mathfrak{r}') = \begin{pmatrix} A + B \\ A - B \end{pmatrix}, \tag{57.23}$$

mit

$$A = \frac{k_0^3}{4\pi^2 z} \int_0^\infty q(q^2+1)^{-1/4} \sin(qz)\,\mathrm{d}q, \quad B = \frac{k_0^3}{4\pi^2 z} \int_0^\infty q(q^2+1)^{1/4} \sin qz\,\mathrm{d}q,$$

hier sind

$$k_0 = \frac{Mc}{\hbar}, \quad z = k_0|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|.$$

Mit Hilfe der Bassetschen Formel [19]

$$\int_0^\infty \frac{\cos(zq)\,\mathrm{d}q}{(q^2+1)^{\nu+1/2}} = \frac{z^\nu\sqrt{\pi}}{\Gamma\left(\nu+\frac{1}{2}\right)} K_\nu(z)$$

kann man die Integrale in A und B durch die Ableitungen von Bassetschen Funktionen ausdrücken; $K_\nu(z)$ ist dabei die modifizierte Bessel-Funktion zweiter Art oder die Bassetsche Funktion:

$$\int\limits_0^\infty q(q^2+1)^{-1/4}\sin(qz)\,dq = \frac{d}{dz}\left(\frac{d^2}{dz^2}-1\right)\left\{\frac{z^{3/4}\sqrt{\pi}}{\Gamma\left(\frac{5}{4}\right)}K_{3/4}(z)\right\},$$

$$\int\limits_0^\infty q(q^2+1)^{1/4}\sin(qz)\,dq = \frac{d}{dz}\left(\frac{d^2}{dz^2}-1\right)\left\{\frac{z^{1/4}\sqrt{\pi}}{\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)}K_{1/4}(z)\right\}.$$

Weiter verwenden wir die asymptotische Darstellung der Bassetschen Funktion [19] für große z

$$K_\nu(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}}\,e^{-z}\left[1+\frac{4\nu^2-1}{8z}+\cdots\right]$$

und berechnen die asymptotischen Werte von A und B für große z:

$$A \sim z^{-7/4}\exp(-z), \quad B \sim -z^{-9/4}\exp(-z), \quad z = \frac{Mc|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}{\hbar}.$$

Die Eigenfunktionen für die mittlere Position eines Teilchens sind also keine δ-Funktionen. Sie sind in einem Volumen von Null verschieden, dessen lineare Abmessungen ($z \sim 1$) von der Größenordnung der Compton-Wellenlänge $\hbar/Mc$ [20] sind.

§ 58. Ein Teilchen vom Spin Null in Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld

Aus der klassischen Elektrodynamik ist bekannt, daß man von der klassischen Hamilton-Funktion (Energie durch den Impuls ausgedrückt) eines freien Teilchens

$$E = \sqrt{M^2c^4 + c^2p^2}$$

zur Hamilton-Funktion für ein Teilchen mit der Ladung e in einem elektromagnetischen Feld mit dem Potential

$$A_\mu \equiv (A_1, A_2, A_3, iA_0) \tag{58.1}$$

gelangen kann, indem man die Transformation

$$p_\mu \to p_\mu - \frac{e}{c}A_\mu \quad \text{oder} \quad \begin{cases} E \to E - eA_0, \\ \mathfrak{p} \to \mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A} \end{cases} \tag{58.2}$$

ausführt.

Der Übergang von der quantenmechanischen Gleichung für ein freies Teilchen zur quantenmechanischen Gleichung für ein geladenes Teilchen kann (in Analogie zur klassischen Physik) ausgehend von (54.6) durch die Transformation

$$\boldsymbol{p}_\mu \to \boldsymbol{p}_\mu - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}_\mu = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_\mu} - \frac{e}{c}A_\mu \tag{58.3}$$

vorgenommen werden. Wir gelangen also zu der relativistischen Wellengleichung

$$\left\{\sum_\mu \left(\boldsymbol{p}_\mu - \frac{e}{c} A_\mu\right)^2 + M^2c^2\right\}\psi = 0 \tag{58.4}$$

oder ausführlicher geschrieben:

$$\frac{1}{c^2}\left[\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} - eA_0\right]^2\psi = \left[\left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 + M^2c^2\right]\psi. \tag{58.4a}$$

Die Funktion ψ in (58.4) ist komplex, da geladene Teilchen nur durch komplexe Funktionen beschrieben werden.

Wir multiplizieren die Gleichung (58.4a) von links mit ψ^* und subtrahieren von der entstehenden Gleichung die dazu konjugiert komplexe. So gelangen wir wiederum zur Kontinuitätsgleichung (54.7). Die elektrische Ladungs- und Stromdichte werde in Anwesenheit eines elektromagnetischen Feldes durch die Ausdrücke

$$\varrho = \frac{\mathrm{i}e\hbar}{2Mc^2}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t} - \psi\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\right) - \frac{e^2A_0}{Mc^2}\psi^*\psi, \tag{58.5}$$

$$\mathfrak{j} = \frac{e\hbar}{2M\mathrm{i}}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{e^2\mathfrak{A}}{Mc}\psi^*\psi \tag{58.6}$$

gegeben.

Aus der kovarianten Schreibweise der Gleichung (58.4) folgt, daß das Auftreten der elektromagnetischen Potentiale die Invarianz der Gleichung gegenüber Lorentz-Transformationen nicht zerstört. Bekanntlich kann ein und dasselbe elektromagnetische Feld durch Potentiale beschrieben werden, die sich durch eine *Eichtransformation* voneinander unterscheiden:

$$A_\mu = A'_\mu + \frac{\partial}{\partial x_\mu} G,$$

dabei ist G eine willkürliche Funktion. Aus der Gleichung

$$\left(\boldsymbol{p}_\mu - \frac{e}{c}A_\mu\right)\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}eG}{\hbar c}}\psi' = \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}eG}{\hbar c}}\left(\boldsymbol{p}_\mu - \frac{e}{c}A'_\mu\right)\psi'$$

folgt: Wird gleichzeitig mit einer Eichtransformation der Potentiale die unitäre Phasentransformation der Funktionen

$$\psi = \psi' \exp\left(\frac{\mathrm{i}e}{\hbar c}G\right)$$

ausgeführt, dann bleibt die Gestalt der Gleichung (58.4) unverändert. Unitäre Transformationen wirken sich nicht auf die physikalischen Eigenschaften eines Systems aus; daher kann man behaupten, daß die Gleichung (58.4) gegenüber Eichtransformationen der Potentiale invariant ist. Mit Hilfe einer Eichtransformation kann man immer solche Potentiale wählen, für die

$$\frac{1}{c}\frac{\partial A_0}{\partial t} + \operatorname{div}\mathfrak{A} = 0 \tag{58.7}$$

gilt.

Wir führen die Transformation

$$\psi(\mathfrak{r}, t) = \varphi(\mathfrak{r}, t)\, e^{-\frac{iMc^2}{\hbar}t} \tag{58.8}$$

unter den Bedingungen

$$\left|\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t}\right|, \quad |eA_0\varphi| \ll |Mc^2\varphi|$$

aus und finden

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - eA_0\right)^2 \psi(r, t) \approx e^{-\frac{iMc^2}{\hbar}t}\left[M^2c^4 - 2Mc^2eA_0 + 2Mc^2 i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - ie\hbar\frac{\partial A_0}{\partial t}\right]\varphi$$

und weiter

$$\left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 \psi(r, t) \approx e^{-\frac{iMc^2t}{\hbar}}\left[\mathfrak{p}^2 - \frac{2e\mathfrak{A}\mathfrak{p}}{c} + \frac{e^2}{c^2}A^2 + \frac{ie\hbar}{c}\operatorname{div}\mathfrak{A}\right]\varphi .$$

Die erhaltenen Gleichungen setzen wir in (58.4a) ein und gelangen unter der Bedingung (58.7) zur nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung für ein spinloses Teilchen im elektromagnetischen Feld:

$$i\hbar\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \left[\frac{\mathfrak{p}^2}{2M} - \frac{e}{Mc}\mathfrak{A}\mathfrak{p} + \frac{e^2}{2Mc^2}A^2 + eA_0\right]\varphi . \tag{58.9}$$

Zur Untersuchung der stationären Zustände eines Teilchens im elektromagnetischen Feld muß man in (58.4a)

$$\psi(\mathfrak{r}, t) = \psi(\mathfrak{r}) \exp\left(-\frac{i\varepsilon}{\hbar}t\right) \tag{58.10}$$

setzen. Die Funktion $\psi(\mathfrak{r})$ wird dann die Gleichung

$$\frac{1}{c^2}(\varepsilon - eA_0)^2\psi(\mathfrak{r}) = \left[\mathfrak{p}^2 - \frac{2e}{c}\mathfrak{A}\mathfrak{p} + \frac{e^2}{c^2}A^2 + M^2c^2\right]\psi(\mathfrak{r}) \tag{58.11}$$

erfüllen. In den stationären Zuständen (58.10) ist die elektrische Ladungsdichte

$$\varrho = \frac{e[\varepsilon - eA_0]}{Mc^2}\psi^*\psi .$$

Für $\varepsilon = E > eA_0$ entspricht das Vorzeichen der Ladungsdichte dem Vorzeichen der Ladung (e) des Teilchens. Im Bereich großer potentieller Energie, wo $\varepsilon < eA_0$ ist, ist das Vorzeichen von ϱ entgegengesetzt dem Vorzeichen von e. In Bereichen sehr starker Felder kann also die Einteilchen-Interpretation nicht aufrechterhalten werden. Der physikalische Sinn der Vorzeichenänderung von ϱ in starken Feldern kann nur mittels der Theorie für Systeme mit veränderlicher Teilchenzahl verstanden werden, wenn Erzeugung und Vernichtung von Teilchen beider Vorzeichen der Ladung berücksichtigt werden (s. § 145). Als Anwendungsbeispiel für die Gleichung (58.11) behandeln wir die Bewegung eines negativ geladenen Teilchens mit dem Spin Null im Coulomb-Feld eines Kerns. Dieses Problem entsteht bei der Untersuchung der Bewegung von π-Mesonen im Feld von Atom-

kernen. Ein derartiges System wird als *π-mesisches Atom* bezeichnet. Unter Vernachlässigung der Ausdehnung des Kerns ist

$$eA_0 = -\frac{Ze^2}{r}, \quad \mathfrak{A} = 0,$$

und die Gleichung (58.11) erhält für den Fall $\varepsilon = E > 0$ die Gestalt

$$\left[\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)^2 - M^2c^4 + \hbar^2c^2\nabla^2\right]\psi(\mathfrak{r}) = 0.$$

Wir gehen zu Kugelkoordinaten über und betrachten Lösungen zu einem bestimmten Wert des Bahndrehimpulses:

$$\psi(\mathfrak{r}) = \frac{1}{r} R_l(r)\, Y_{lm}(\theta\varphi), \quad l = 0, 1, 2, \ldots . \tag{58.12}$$

Der Radialanteil $R_l(r)$ erfüllt dabei die Gleichung

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1) - Z^2\alpha^2}{r^2} + \frac{2Z\alpha E}{\hbar c r} - \frac{M^2c^4 - E^2}{\hbar^2c^2}\right] R_l(r) = 0,$$

wobei $\alpha = e^2/\hbar c$ die sogenannte Feinstrukturkonstante ist.

Mit der Bezeichnung

$$\beta^2 = \frac{4(M^2c^4 - E^2)}{\hbar^2c^2} \tag{58.13}$$

und der neuen Veränderlichen $\varrho = \beta r$ kann man die letzte Gleichung in die Form

$$\left[\frac{d^2}{d\varrho^2} + \frac{\lambda}{\varrho} - \frac{l(l+1) - Z^2\alpha^2}{\varrho^2} - \frac{1}{4}\right] R_l = 0 \tag{58.14}$$

bringen mit

$$\lambda = \frac{2Z\alpha E}{\hbar c\beta} > 0. \tag{58.15}$$

Durch Einsetzen von

$$R_l = \varrho^{s+1} W(\varrho)\, e^{-\frac{1}{2}\varrho}$$

in (58.14) erhalten wir eine Gleichung zur Bestimmung der Funktion $W(\varrho)$,

$$\varrho\frac{d^2W}{d\varrho^2} + (2s + 2 - \varrho)\frac{dW}{d\varrho} + (\lambda - s - 1)\, W = 0, \tag{58.16}$$

wenn

$$s(s+1) = l(l+1) - Z^2\alpha^2 \tag{58.17}$$

ist. Die konfluente hypergeometrische Funktion (s. Anhang D)

$$W(\varrho) = F(-\lambda + s + 1, \quad 2s + 2, \quad \varrho) \tag{58.18}$$

erfüllt die Gleichung (58.16). Damit die Funktion R_l für $\varrho \to \infty$ verschwindet, muß die Potenzreihe für die hypergeometrische Funktion (58.18) bei einer end-

lichen Potenz abbrechen. Diese Bedingung ist für $\lambda - s - 1 = \nu = 0, 1, 2, \ldots$ erfüllt, daher ist

$$\lambda = \nu + s + 1.$$

Wir lösen die Gleichung (58.17) nach s auf und ziehen die Wurzel

$$s = -\frac{1}{2} + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2\alpha^2} \tag{58.19}$$

so, daß λ positiv wird (s. (58.15)); so ergibt sich

$$\lambda = \nu + \frac{1}{2} + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - (Z\alpha)^2}, \quad \nu, l = 0, 1, 2, \ldots. \tag{58.20}$$

Aus (58.13) und (58.15) erhalten wir durch Elimination von β

$$E = \frac{Mc^2}{\sqrt{1 + Z^2\alpha^2\lambda^{-2}}}. \tag{58.21}$$

Da die Feinstrukturkonstante klein ist ($\alpha \sim 1/137$), ist der Parameter $Z\alpha$ für alle Atome (außer für sehr schwere) klein gegen 1. Wir setzen (58.20) in (58.21) ein und entwickeln in eine Reihe nach Potenzen von Z:

$$E = Mc^2 \left\{ 1 - \frac{Z^2\alpha^2}{2n^2} - \frac{Z^4\alpha^4}{2n^4} \left(\frac{n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) + \cdots \right\} \tag{58.22}$$

mit $n = \nu + l + 1$; n ist die Hauptquantenzahl.

(58.22) führen wir in (58.13) ein und haben

$$\beta = \frac{2ZMe^2}{n\hbar^2} \quad \text{für} \quad Z\alpha \ll 1. \tag{58.23}$$

Der erste Summand in (58.22) entspricht der Ruhenergie des Teilchens. Der zweite Summand

$$-\frac{Mc^2Z^2\alpha^2}{2n^2} = -\frac{MZ^2e^4}{2\hbar^2n^2} = E_n^0$$

stimmt mit der kinetischen Energie eines Teilchens der Masse M im Coulomb-Feld in der nichtrelativistischen Näherung überein (s. § 38). Der dritte Term

$$\Delta E_{nl} = -\frac{E_n^0 Z^2\alpha^2}{n} \left[\frac{3}{4n} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right] \tag{58.24}$$

enthält die relativistischen Korrekturen zur Energie. Diese Korrektur zur Energie hängt von der Quantenzahl l ab, und somit wird die in der nichtrelativistischen Näherung vorhandene Entartung aufgehoben. Die relative Aufspaltung der Niveaus ns und np wird durch die Formel

$$\frac{E_{np} - E_{ns}}{E_n^0} = \frac{4Z^2\alpha^2}{3n}$$

gegeben. Die Aufspaltung nimmt also mit wachsendem Z zu und wird mit zunehmender Hauptquantenzahl n kleiner. Für $n = 1$ gibt es nur den einen Wert $l = 0$, und es ist keine Entartung vorhanden. Für $n = 2$ liegt die größte Aufspaltung vor.

Das System der Niveaus zu verschiedenen Werten von ΔE_{nl} bei gleichem n wird als *Feinstruktur* bezeichnet. Für gegebenes n ist die ,,Gesamtbreite der Feinstruktur", d. h. der Abstand zwischen den beiden äußersten Niveaus ($l = n - 1$ und $l = 0$)

$$D = \frac{2MZ^4e^4}{\hbar^2 n^3}\alpha^2\left(\frac{n-1}{2n-1}\right). \tag{58.24a}$$

Im folgenden befassen wir uns mit dem Verhalten der Wellenfunktionen (58.12) für $\varrho \to 0$. Für $l \neq 0$ und kleine Kernladungszahlen $Z^2\alpha^2 \ll 1$ ist $s \approx 1$, und die Wellenfunktionen (58.12) verschwinden für $\varrho \to 0$ genau wie auch die Wellenfunktionen der nichtrelativistischen Theorie (§ 38). Für $l = 0$ sind die Wellenfunktionen (58.12) im Koordinatenursprung singulär. Diese Singularität ist aber für kleine Werte von $Z\alpha$ sehr gering. Für Atome mit großen Kernladungszahlen Z ist diese Singularität bereits beträchtlich, und der Unterschied zwischen den relativistischen Funktionen und den nichtrelativistischen Funktionen wird wesentlich.

Wie man (58.12) entnimmt, ist für kleine $Z\alpha$ der wahrscheinlichste Wert von ϱ im $1s$-Zustand gleich 2. Unter Verwendung von (58.23) finden wir dann für den wahrscheinlichsten Wert des Radius

$$r_B = \frac{2}{\beta} = \frac{\hbar^2}{ZMe^2} = \frac{\mu}{M}\frac{a}{Z},$$

wenn $a \approx 0{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm der Bohrsche Radius und μ die Masse des Elektrons sind. Für π^--Mesonen ist $M \approx 270\,\mu$, daher ist

$$r_B \approx \frac{2 \cdot 10^{-11}}{Z}\,\text{cm}.$$

Bereits für Atome mit kleinen Kernladungszahlen Z ist also die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des π^--Mesons innerhalb des Kerns relativ groß. Demzufolge ist die Berücksichtigung der endlichen Kernausdehnungen, d. h. der Abweichungen des elektrischen Kernfeldes vom Coulomb-Feld, für die Berechnung der Wellenfunktionen und der Energie π-mesischer Atome sehr wesentlich [21].

§ 59*. Ein Teilchen mit dem Spin Null in einem elektromagnetischen Feld. Feshbach-Villars-Darstellung

Wir verwenden jetzt die Hamiltonsche Form (55.12) der Klein-Gordon-Gleichung für ein freies Teilchen mit dem Spin Null. Man erhält (nach der Regel (58.3)) die Gleichung für ein Teilchen in einem elektromagnetischen Feld mit den Potentialen $\mathfrak{A}$, A_0, indem man den Hamilton-Operator für das freie Teilchen

$$\mathbf{H}_f^0 = (\boldsymbol{\tau}_3 + i\boldsymbol{\tau}_2)\frac{\mathfrak{p}^2}{2M} + Mc^2\boldsymbol{\tau}_3$$

durch den Operator

$$\mathbf{H}_f = \mathbf{H}_f^0 + eA_0 - \frac{e(\boldsymbol{\tau}_3 + \mathrm{i}\boldsymbol{\tau}_2)}{Mc}\,\mathfrak{p}\mathfrak{A} + \frac{e^2(\boldsymbol{\tau}_3 + \mathrm{i}\boldsymbol{\tau}_2)}{2Mc^2}\,\mathfrak{A}^2 \tag{59.1}$$

ersetzt. In der Gleichung (59.1) haben wir die Eichung der Potentiale so gewählt, daß

$$\operatorname{div}\mathfrak{A} = 0 \tag{59.1a}$$

gilt.

Genügt die Funktion $\boldsymbol{\Psi} = \begin{pmatrix}\varphi\\ \chi\end{pmatrix}$ der Gleichung

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\boldsymbol{\Psi}}{\partial t} = \left\{\mathbf{H}_f^0 + eA_0 - \frac{e(\boldsymbol{\tau}_3 + \mathrm{i}\boldsymbol{\tau}_2)}{Mc}\,\mathfrak{p}\mathfrak{A} + \frac{e^2(\boldsymbol{\tau}_3 + \mathrm{i}\boldsymbol{\tau}_2)}{2Mc^2}\,\mathfrak{A}^2\right\}\boldsymbol{\Psi}, \tag{59.2}$$

dann erfüllt die durch Ladungskonjugation entstehende Funktion (55.23)

$$\boldsymbol{\Psi}_c = \begin{pmatrix}\chi^*\\ \varphi^*\end{pmatrix} = \boldsymbol{\tau}_1\boldsymbol{\Psi}^* \tag{59.3}$$

die Gleichung

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\boldsymbol{\Psi}_c}{\partial t} = \left\{\mathbf{H}_f^0 - eA_0 + \frac{e(\boldsymbol{\tau}_3 + \mathrm{i}\boldsymbol{\tau}_2)}{Mc}\,\mathfrak{p}\mathfrak{A} + \frac{e^2(\boldsymbol{\tau}_3 + \mathrm{i}\boldsymbol{\tau}_2)}{2Mc^2}\,A^2\right\}\boldsymbol{\Psi}_c.$$

Die letzte Gleichung ergibt sich aus (59.2), indem man dort die Vorzeichen von Impuls und Ladung ändert. Um sich davon zu überzeugen, multipliziert man die zu (59.2) konjugiert komplexe Gleichung von links mit der Matrix $\boldsymbol{\tau}_1$ und verwendet die Definition (59.3). Ist ferner $\varrho = e\boldsymbol{\Psi}^+\boldsymbol{\tau}_3\boldsymbol{\Psi}$, dann ist die Dichte der elektrischen Ladung im ladungskonjugierten Zustand (59.3)

$$\varrho_c = e\boldsymbol{\Psi}_c^\dagger\boldsymbol{\tau}_3\boldsymbol{\Psi}_c = -e\boldsymbol{\Psi}^\dagger\boldsymbol{\tau}_3\boldsymbol{\Psi} = -\varrho\,.$$

Der Vektor für die elektrische Stromdichte (55.15) ändert bei der Ladungskonjugation seine Richtung nicht:

$$\mathfrak{j}_c = \mathfrak{j}\,.$$

Das liegt daran, daß sich der ladungskonjugierte Zustand $\boldsymbol{\Psi}_c$ vom Zustand $\boldsymbol{\Psi}$ durch Änderung des Ladungsvorzeichens und Umkehr der Richtung des Impulses unterscheidet.

Man muß zuerst den Hamilton-Operator in der Impulsdarstellung aufschreiben, ehe man mit Hilfe der Transformationsmatrix (56.1) zur Φ-Darstellung übergehen kann. Es seien

$$A_0(\mathfrak{r}) = \int a_0(\mathfrak{q}) \exp\left(\frac{\mathrm{i}\,\mathfrak{q}\mathfrak{r}}{\hbar}\right) d^3\mathfrak{q}\,,$$

$$\mathfrak{A}(\mathfrak{r}) = \int \mathfrak{a}(\mathfrak{q}) \exp\left(\frac{\mathrm{i}\,\mathfrak{q}\mathfrak{r}}{\hbar}\right) d^3q\,,$$

$$\mathfrak{A}^2(\mathfrak{r}) = \int a^2(\mathfrak{q}) \exp\left(\frac{\mathrm{i}\,\mathfrak{q}\mathfrak{r}}{\hbar}\right) d^3\mathfrak{q}\,.$$

Man kann nun von der Orts- zur Impulsdarstellung übergehen, indem man in (59.2)

$$\mathfrak{p} \to \mathrm{p}, \quad \mathfrak{r} \to + i\hbar\nabla_{\mathrm{p}}$$

ersetzt. Auf diese Weise erhalten wir die Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathrm{p}, t)}{\partial t} = \left\{ \mathbf{H}_f^0 + eA_0(i\hbar\nabla_{\mathrm{p}}) - \frac{e(\boldsymbol{\tau}_3 + i\boldsymbol{\tau}_2)}{Mc} \mathrm{p}\mathfrak{A}(i\hbar\nabla_{\mathrm{p}}) + \right.$$
$$\left. + \frac{e^2(\boldsymbol{\tau}_3 + i\boldsymbol{\tau}_2)}{2Mc^2} A^2(i\hbar\nabla_{\mathrm{p}}) \right\} \Psi(\mathrm{p}, t) \tag{59.4}$$

mit

$$A_0(i\hbar\nabla_{\mathrm{p}}) = \int a_0(\mathrm{q}) \exp(-\mathrm{q}\nabla_{\mathrm{p}})\, d^3\mathrm{q}. \tag{59.5}$$

Unter Beachtung von

$$\exp(-\mathrm{q}\nabla_{\mathrm{p}})\, \Psi(\mathrm{p}) = \Psi(\mathrm{p} - \mathrm{q})$$

kann man die Anwendung des Operators (59.5) auf die Funktion $\Psi(\mathrm{p}, t)$ durch die Beziehung

$$A_0(i\hbar\nabla_{\mathrm{p}})\, \Psi = \int a_0(\mathrm{q})\, \Psi(\mathrm{p} - \mathrm{q}, t)\, d^3\mathrm{q} = \int a_0(\mathrm{p} - \mathrm{q})\, \Psi(\mathrm{q}, t)\, d^3\mathrm{q}$$

ausdrücken. Durch dieselbe Transformation ergibt sich

$$\mathfrak{A}(i\hbar\nabla_{\mathrm{p}})\, \Psi = \int \mathfrak{a}(\mathrm{p} - \mathrm{q})\, \Psi(\mathrm{q}, t)\, d^3\mathrm{q},$$
$$A^2(i\hbar\nabla_{\mathrm{p}})\, \Psi = \int a^2(\mathrm{p} - \mathrm{q})\, \Psi(\mathrm{q}, t)\, d^3\mathrm{q}.$$

Jetzt erhält die Gleichung (59.4) die Gestalt

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathrm{p}, t)}{\partial t} = \mathbf{H}_f^0 \Psi(\mathrm{p}, t) + e \int \left[a_0(\mathrm{p} - \mathrm{q}) - \frac{(\boldsymbol{\tau}_3 + i\boldsymbol{\tau}_2)}{Mc} \mathrm{p}\mathfrak{a}(\mathrm{p} - \mathrm{q}) + \right.$$
$$\left. + \frac{e(\boldsymbol{\tau}_3 + i\boldsymbol{\tau}_2)}{2Mc^2} a^2(\mathrm{p} - \mathrm{q}) \right] \Psi(\mathrm{q}, t)\, d^3\mathrm{q}.$$

Wir multiplizieren beide Seiten der entstandenen Gleichung von links mit der Matrix $\mathbf{U}(\mathrm{p})$, die durch den Ausdruck (56.1) definiert ist, und beachten, daß aus (59.1a) $(\mathrm{p} - \mathrm{q})\, \mathfrak{a}(\mathrm{p} - \mathrm{q}) = 0$ folgt; so finden wir

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(\mathrm{p}, t)}{\partial t} = \boldsymbol{\tau}_3 E_p \Phi(\mathrm{p}, t) + \mathbf{U}(\mathrm{p}) \int \left\{ e a_0(\mathrm{p} - \mathrm{q}) - \right.$$
$$\left. - \frac{e}{Mc} (\boldsymbol{\tau}_3 + i\boldsymbol{\tau}_2)\, \mathrm{q}\mathfrak{a}(\mathrm{p} - \mathrm{q}) + \frac{e^2(\boldsymbol{\tau}_3 + i\boldsymbol{\tau}_2)}{2Mc^2} a^2(\mathrm{p} - \mathrm{q}) \right\} \mathbf{U}^{-1}(\mathrm{q})\, \Phi(\mathrm{q}, t)\, d^3\mathrm{q}. \tag{59.6}$$

Beim Aufschreiben der Gleichung (59.6) haben wir die Beziehungen

$$\mathbf{U}(\mathrm{p})\, \mathbf{H}_f^0 \mathbf{U}^{-1}(\mathrm{p}) = \boldsymbol{\tau}_3 E_p, \quad \Phi(\mathrm{p}, t) = \mathbf{U}(\mathrm{p})\, \Psi(\mathrm{p}, t)$$

verwendet. Ferner benutzen wir

$$\mathbf{U}(\mathrm{p})\, \mathbf{U}^{-1}(\mathrm{q}) = [4 E_p E_q]^{-1/2} \{E_p + E_q + \boldsymbol{\tau}_1 (E_p - E_q)\},$$
$$\mathbf{U}(\mathrm{p})\, (\boldsymbol{\tau}_3 + i\boldsymbol{\tau}_2)\, \mathbf{U}^{-1}(\mathrm{q}) = \frac{Mc^2}{\sqrt{E_p E_q}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix}$$

und setzen

$$(\Phi\mathfrak{p}, t) = \begin{pmatrix} w(\mathfrak{p}, t) \\ v(\mathfrak{p}, t) \end{pmatrix}.$$

Auf diese Weise ergibt sich ein System aus zwei Gleichungen für die Funktionen $w(\mathfrak{p}, t)$ und $v(\mathfrak{p}, t)$:

$$\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} - E_p\right) w(\mathfrak{p}, t) =$$

$$= \frac{e}{2}\int \frac{a_0(\mathfrak{p}-\mathfrak{q})}{\sqrt{E_p E_q}} \{(E_p + E_q)\, w(\mathfrak{q}, t) + (E_p - E_q)\, v(\mathfrak{q}, t)\}\, \mathrm{d}^3\mathfrak{q} -$$

$$- ec\int \frac{\mathfrak{q}\mathfrak{a}(p-\mathfrak{q})}{\sqrt{E_p E_q}} [w(\mathfrak{q}, t) + v\,(\mathfrak{q}, t)]\, \mathrm{d}^3\mathfrak{q} +$$

$$+ \frac{e^2}{2}\int \frac{a^2(\mathfrak{p}-\mathfrak{q})}{\sqrt{E_p E_q}} [w(\mathfrak{q}, t) + v(\mathfrak{q}, t)]\, \mathrm{d}^3\mathfrak{q}, \tag{59.7}$$

$$\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} + E_p\right) v(\mathfrak{p}, t) =$$

$$= \frac{e}{2}\int \frac{a_0(\mathfrak{p}-\mathfrak{q})}{\sqrt{E_p E_q}} \{(E_p + E_q)\, v(\mathfrak{q}, t) + (E_p - E_q)\, w(\mathfrak{q}, t)\}\, \mathrm{d}^3\mathfrak{q} +$$

$$+ ec\int \frac{\mathfrak{q}\mathfrak{a}(\mathfrak{p}-\mathfrak{q})}{\sqrt{E_p E_q}} [w(\mathfrak{q}, t) + v(\mathfrak{q}, t)]\, \mathrm{d}^3\mathfrak{q} -$$

$$- \frac{e^2}{2}\int \frac{a^2(\mathfrak{p}-\mathfrak{q})}{\sqrt{E_p E_q}} [w(\mathfrak{q}, t) + v(\mathfrak{q}, t)]\, \mathrm{d}^3\mathfrak{q}. \tag{59.8}$$

Zur Untersuchung der stationären Zustände muß man

$$\Phi(\mathfrak{p}, t) = \begin{pmatrix} w(\mathfrak{p}) \\ v(\mathfrak{p}) \end{pmatrix} \exp\left(-\mathrm{i}E\frac{t}{\hbar}\right)$$

setzen und erhält dann das Gleichungssystem

$$(E - E_p)\, w(\mathfrak{p}) = \frac{e}{2\sqrt{E_p}}\int \{a_0(\mathfrak{p}-\mathfrak{q})\, [(E_p + E_q)\, w(\mathfrak{q}) + (E_p - E_q)\, v(\mathfrak{q})] -$$

$$- [2c\, \mathfrak{q}\mathfrak{a}(\mathfrak{p}-\mathfrak{q}) - ea^2(\mathfrak{p}-\mathfrak{q})]\, [w(\mathfrak{q}) + v(\mathfrak{q})]\}\, \frac{\mathrm{d}^3\mathfrak{q}}{\sqrt{E_q}}, \tag{59.9}$$

$$(E + E_p)\, v(\mathfrak{p}) =$$

$$= \frac{e}{2\sqrt{E_p}}\int \{a_0(\mathfrak{p}-\mathfrak{q})\, [(E_p + E_q)\, v(\mathfrak{q}) + (E_p - E_q)\, w(\mathfrak{q})] +$$

$$+ [2c\mathfrak{q}\mathfrak{a}(\mathfrak{p}-\mathfrak{q}) - ea^2(\mathfrak{p}-\mathfrak{q})]\, [w(\mathfrak{q}) + v(\mathfrak{q})]\}\, \frac{\mathrm{d}^3\mathfrak{q}}{\sqrt{E_q}}. \tag{59.10}$$

Ist kein äußeres Feld vorhanden ($\mathfrak{A} = A_0 = 0$), dann geht das Gleichungssystem (59.9) und (59.10) in ein System zweier unabhängiger Gleichungen über.

Die Lösung dieses Systems für ein Teilchen mit der Ladung e hat die Gestalt

$$\Phi_0(\mathfrak{p}, t) = \begin{pmatrix} w(\mathfrak{p}) \\ 0 \end{pmatrix} \exp\left(-\mathrm{i} E_p t/\hbar\right).$$

Im Falle eines äußeren Feldes sind beide Funktionen $w(\mathfrak{p})$ und $v(\mathfrak{p})$ von Null verschieden, und die Vorstellung von der Bewegung eines Teilchens ist unzutreffend.

Betrachten wir jetzt ein schwaches elektromagnetisches Feld. In diesem Falle kann man das Gleichungssystem (59.9), (59.10) nach der Methode der sukzessiven Approximationen lösen. In nullter Näherung setzen wir $v(\mathfrak{p}) = 0$; für $w(\mathfrak{p})$ erhalten wir dann in erster Näherung die Gleichung

$$(E - E_p)\, w^1(\mathfrak{p}) = \frac{e}{2\sqrt{E_p}} \int [a_0(\mathfrak{p} - \mathfrak{q})\,(E_p + E_q) - \\ - 2c\,\mathfrak{q}\mathfrak{a}(\mathfrak{p} - \mathfrak{q}) + e a^2(\mathfrak{p} - \mathfrak{q})]\, w^1(\mathfrak{q}) \frac{\mathrm{d}^3\mathfrak{q}}{\sqrt{E_q}}. \qquad (59.11)$$

Setzen wir auf der rechten Seite von (59.10) $v(\mathfrak{p}) = 0$ ein, dann drücken wir in erster Näherung den Wert $v^1(\mathfrak{p})$ durch $w(\mathfrak{p})$ aus

$$(E + E_p)\, v^1(\mathfrak{p}) = \frac{e}{2\sqrt{E_p}} \int [a_0(\mathfrak{p} - \mathfrak{q})\,(E_p - E_q) + \\ + 2c\,\mathfrak{q}\mathfrak{a}(\mathfrak{p} - \mathfrak{q}) - e a^2(\mathfrak{p} - \mathfrak{q})]\, w(\mathfrak{q}) \frac{\mathrm{d}^3\mathfrak{q}}{\sqrt{E_q}}. \qquad (59.12)$$

Diesen Ausdruck setzen wir in die rechte Seite der Gleichung (59.9) ein und finden eine Gleichung für die Funktion $w(\mathfrak{p})$ in zweiter Näherung.

Wir wollen nun ein schwaches elektrostatisches Feld ($\mathfrak{A} = 0$, $A_0 \neq 0$) behandeln. Gl. (59.11) nimmt jetzt die Gestalt

$$(E - E_p)\, w(\mathfrak{p}) = \frac{e}{2\sqrt{E_p}} \int a_0(\mathfrak{p} - \mathfrak{q})\,(E_p + E_q)\, w(\mathfrak{q}) \frac{\mathrm{d}^3\mathfrak{q}}{\sqrt{E_q}}$$

an. In dieser Gleichung entwickeln wir E_p in eine Reihe und beschränken uns auf die Terme der Größenordnung $(p/Mc)^2$; es wird dann

$$E_p \approx Mc^2 + \frac{\mathfrak{p}^2}{2M}\left(1 - \frac{\mathfrak{p}^2}{4M^2c^2}\right), \qquad \frac{E_p + E_q}{\sqrt{E_p E_q}} \approx 2.$$

Wir setzen $E = E' + Mc^2$ und bekommen die Gleichung

$$\left[E' - \frac{\mathfrak{p}^2}{2M}\left(1 - \frac{\mathfrak{p}^2}{4M^2c^2}\right)\right] w(\mathfrak{p}) = e \int a_0(\mathfrak{p} - \mathfrak{q})\, w(q)\, \mathrm{d}^3\mathfrak{q}.$$

Aus dieser Gleichung folgt, daß die erste Korrektur zur nichtrelativistischen Bewegung eines spinlosen Teilchens in einem äußeren elektrischen Feld von der Größenordnung $(p/Mc)^2$ ist und einer Massenzunahme mit der Geschwindigkeit entspricht.

Speziell für ein Coulomb-Feld ist $A_0 = -eZ/r$ und damit

$$a_0(\mathfrak{p}-\mathfrak{q}) = -\frac{Ze}{2\pi^2|\mathfrak{p}-\mathfrak{q}|^2}.$$

In § 58 ist die entsprechende Gleichung in der Ortsdarstellung gelöst worden.

Für ein Teilchen mit der Ladung e in einem schwachen homogenen Magnetfeld $A_0 = 0$, $\mathfrak{A} = 1/2\,[\mathfrak{H}\times\mathfrak{r}]$ ist demnach

$$a_0 = 0, \quad \mathfrak{a}(\mathfrak{p}-\mathfrak{q}) = \frac{\mathrm{i}\hbar}{2}\,[\mathfrak{H}\times\nabla_{\mathfrak{p}}]\,\delta(\mathfrak{p}-\mathfrak{q}).$$

Diese Ausdrücke setzen wir in (59.12) ein und vernachlässigen das letzte Integral, das eine Korrektur höherer Ordnung ergibt:

$$v(\mathfrak{p}) = \frac{\mathrm{i}e\hbar c}{(E+E_p)}\,\mathfrak{p}[\mathfrak{H}\times\nabla_{\mathfrak{p}}]\,w(\mathfrak{p}) \approx \frac{e}{2Mc}\left(\frac{Mc^2}{E_p}\right)\mathfrak{H}[\mathfrak{r}\times\mathfrak{p}]\,w(\mathfrak{p}), \qquad (59.13)$$

mit $\mathfrak{r} = \mathrm{i}\hbar\,\nabla_{\mathfrak{p}}$.

Wir führen jetzt den Operator für das magnetische Moment eines Teilchens mit dem Spin Null

$$\mathfrak{M} = \frac{e}{2Mc}\left(\frac{Mc^2}{E_p}\right)\mathfrak{L} \qquad (59.14)$$

ein; $\mathfrak{L} = [\mathfrak{r}\times\mathfrak{p}]$ ist der Bahndrehimpulsoperator. Damit können wir (59.13) in der Form

$$v(\mathfrak{p}) = \mathfrak{H}\mathfrak{M}\,w(\mathfrak{p})$$

schreiben. In nichtrelativistischer Näherung ist $Mc^2/E_p \sim 1$, und (59.13) stimmt mit dem magnetischen Moment eines spinlosen Teilchens infolge seiner Bahnbewegung überein. Mit zunehmender Energie des Teilchens wird $Mc^2/E_p < 1$, und der Operator für das magnetische Moment infolge der Bahnbewegung wird kleiner.

§ 60. Die relativistische Dirac-Gleichung

1928 ist von Dirac eine relativistische Gleichung gefunden worden, die zur Beschreibung der Eigenschaften von Elektronen und anderer Teilchen mit dem Spin 1/2 brauchbar ist. Bei der Aufstellung seiner Gleichung ging Dirac von der Forderung aus, daß aus der Bewegungsgleichung eine Kontinuitätsgleichung mit positiv definiter Wahrscheinlichkeitsdichte folgen soll. Statt der einen Funktion, die in der nichtrelativistischen Theorie verwendet wird, führte Dirac ein Funktionensystem $\psi_\nu(\mathfrak{r}, t)$ mit $\nu = 1, 2, \ldots$ ein, durch das die elektrische Ladungsdichte über die Beziehung

$$\varrho = e\sum_\nu \psi_\nu^*\psi_\nu \qquad (60.1)$$

bestimmt wird. Aus dem Erhaltungssatz für die elektrische Ladung folgt dann

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\varrho\,\mathrm{d}\tau = e\sum_\nu\int\left(\frac{\partial\psi_\nu^*}{\partial t}\psi_\nu + \psi_\nu^*\frac{\partial\psi_\nu}{\partial t}\right)\mathrm{d}\tau = 0. \qquad (60.2)$$

Zur Erfüllung der Relation (60.2) ist notwendig, daß die Werte der Ableitungen $\partial\psi_\nu/\partial t$ die Funktionswerte in dem betreffenden Zeitpunkt bestimmen. Die Funktionen ψ_ν müssen daher einer Gleichung erster Ordnung in den Zeitableitungen gehorchen.

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann man ein solches Gleichungssystem in der Form

$$\frac{1}{c}\frac{\partial\psi_\nu}{\partial t} + \sum \alpha_{\nu\mu}^{(k)}\frac{\partial\psi_\mu}{\partial x_k} + i\frac{mc}{\hbar}\sum \beta_{\nu\mu}\psi_\mu = 0 \tag{60.3}$$

schreiben, wenn m die Masse des Teilchens, c die Lichtgeschwindigkeit, $\alpha_{\nu\mu}^{(k)}$ und $\beta_{\nu\mu}$ konstante, im allgemeinen komplexe Koeffizienten sind. Hier und im folgenden bedeuten die Summenzeichen, daß über doppelt auftretende Indizes zu summieren ist. Lateinische Indizes $k, l, \ldots$ können die Werte 1, 2 und 3 annehmen. Griechische Indizes $\nu, \mu, \ldots$ durchlaufen alle positiven ganzen Zahlen von 1 bis zu einem gewissen n, das später noch bestimmt wird.

Die konstanten Koeffizienten $\alpha_{\nu\mu}^{(k)}$ und $\beta_{\nu\mu}$ im Gleichungssystem (60.3) werden aus den folgenden beiden Bedingungen bestimmt:

a) Das Gleichungssystem soll Kontinuitätsgleichungen für ϱ ergeben.

b) Jede einzelne Funktion ψ_ν muß die relativistische Gleichung zweiter Ordnung (54.5) erfüllen.[1]

Zur Ableitung der Kontinuitätsgleichung schreiben wir das zu (60.3) konjugiert komplexe Gleichungssystem auf:

$$\frac{1}{c}\frac{\partial\psi_\nu^*}{\partial t} + \sum \alpha_{\nu\mu}^{*(k)}\frac{\partial\psi_\mu^*}{\partial x_k} - i\frac{mc}{\hbar}\sum \beta_{\nu\mu}^*\psi_\mu^* = 0.$$

Jede dieser Gleichungen multiplizieren wir von links mit der entsprechenden Funktion ψ_ν, das Gleichungssystem (60.3) multiplizieren wir mit ψ_ν^* und addieren alle Gleichungen. Auf diese Weise ergibt sich

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\sum \psi_\nu^*\psi_\nu + \sum\left(\psi_\nu^*\alpha_{\nu\mu}^{(k)}\frac{\partial\psi_\mu}{\partial x_k} + \psi_\nu\alpha_{\nu\mu}^{*(k)}\frac{\partial\psi_\mu^*}{\partial x_k}\right) + \\ + \frac{imc}{\hbar}\sum\left(\psi_\nu^*\beta_{\nu\mu}\psi_\mu - \psi_\nu\beta_{\nu\mu}^*\psi_\mu^*\right) = 0. \tag{60.4}$$

Wie man leicht zeigt, ergibt die Gleichung (60.4) unter den Bedingungen

$$\alpha_{\nu\mu}^{(k)} = \alpha_{\mu\nu}^{*(k)}, \quad \beta_{\nu\mu} = \beta_{\mu\nu}^* \tag{60.5}$$

---

[1]) Eine analoge Forderung gibt es in der klassischen Elektrodynamik, wo die sechs Größen E_x, E_y, E_z, H_x, H_y und H_z, die das elektromagnetische Feld im Vakuum bestimmen, den Maxwellschen Gleichungen (Gleichungen erster Ordnung)

$$c\,\mathrm{rot}\,\mathscr{H} = \frac{\partial\mathscr{E}}{\partial t}, \quad c\,\mathrm{rot}\,\mathscr{E} = -\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial t}, \quad \mathrm{div}\,\mathscr{E} = \mathrm{div}\,\mathscr{H} = 0$$

genügen und jede einzelne die Wellengleichung erfüllt, zum Beispiel

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\mathscr{E}_x = 0.$$

die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{j} = 0, \tag{60.6}$$

wenn ϱ durch (60.1) definiert ist und die Komponenten des Stromdichtevektors

$$j_k = ec \sum \psi_\nu^* \alpha_{\nu\mu}^{(k)} \psi_\mu \tag{60.7}$$

sind.

Um die Schreibarbeit zu vereinfachen, gehen wir zur Matrixschreibweise über. Wir bilden aus den Koeffizienten $\alpha_{\nu\mu}^{(k)}$ und $\beta_{\nu\mu}$ die vier Matrizen

$$\boldsymbol{\alpha}_k = (\alpha_{\nu\mu}^{(k)}), \quad \boldsymbol{\beta} = (\beta_{\nu\mu}).$$

Die Bedingungen (60.5) verlangen dann, daß die eingeführten Matrizen hermitesch sind; das wird kurz in der Form

$$\boldsymbol{\alpha}_k = \boldsymbol{\alpha}_k^\dagger, \quad \boldsymbol{\beta} = \boldsymbol{\beta}^\dagger \tag{60.8}$$

geschrieben. Ferner vereinigen wir alle Funktionen ψ_ν zu einer Spaltenmatrix:

$$\boldsymbol{\Psi} = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \end{pmatrix}. \tag{60.9}$$

Durch Anwendung der Matrizen $\boldsymbol{\alpha}_k$ und $\boldsymbol{\beta}$ auf die Funktion $\boldsymbol{\Psi}$ erhalten wir eine neue Funktion

$$\boldsymbol{\Psi}' = \boldsymbol{\alpha}_k \boldsymbol{\Psi}.$$

Die Komponenten der Funktion $\boldsymbol{\Psi}'$ ergeben sich nach der Multiplikationsregel für Matrizen:

$$\psi_\nu' = (\boldsymbol{\alpha}_k \boldsymbol{\Psi})_\nu = \sum \alpha_{\nu\mu}^{(k)} \psi_\mu.$$

Die Matrizen (60.5) sind also lineare hermitesche Operatoren und wirken auf die Indizes der Funktionen ψ_ν, die man als neue (innere) Variablen ansehen kann; diese sind nur diskreter Werte fähig.

Die zu (60.9) hermitesch konjugierte Matrix hat nur eine Zeile:

$$\boldsymbol{\Psi}^\dagger = (\psi_1^*, \psi_2^*, \ldots). \tag{60.10}$$

Unter Verwendung von (60.9), (60.10) und der Matrizen $\boldsymbol{\alpha}_k$ kann man die Ausdrücke (60.1) und (60.7) umformen in

$$\varrho = e \boldsymbol{\Psi}^\dagger \boldsymbol{\Psi} = e \sum \psi_\nu^* \psi_\nu, \tag{60.11a}$$

$$j_k = ec \boldsymbol{\Psi}^\dagger \boldsymbol{\alpha}_k \boldsymbol{\Psi} = ec \sum \psi_\nu^* \alpha_{\nu\mu}^{(k)} \psi_\mu. \tag{60.11b}$$

Die drei Matrizen $\boldsymbol{\alpha}_k$ kann man zu einer Vektormatrix $\boldsymbol{\alpha}$ vereinigen, deren drei Komponenten $\boldsymbol{\alpha}_k$ sind. Der Stromdichtevektor erhält dann die Gestalt

$$\mathfrak{j} = ec \boldsymbol{\Psi}^\dagger \boldsymbol{\alpha} \boldsymbol{\Psi}. \tag{60.11c}$$

In Matrixschreibweise wird aus dem Gleichungssystem (60.3) die eine Gleichung

$$\left[\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \sum \boldsymbol{\alpha}_k \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{imc}{\hbar} \boldsymbol{\beta}\right] \boldsymbol{\Psi} = 0. \tag{60.12}$$

Auf (60.12) wenden wir den Operator

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} - \sum \alpha_l \frac{\partial}{\partial x_l} - \frac{\mathrm{i}mc}{\hbar}\beta$$

an und erhalten die Gleichung

$$\left\{\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{1}{2}\sum(\alpha_k\alpha_l + \alpha_l\alpha_k)\frac{\partial^2}{\partial x_l\,\partial x_k} + \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\beta^2 - \frac{\mathrm{i}mc}{\hbar}\sum(\alpha_l\beta + \alpha\beta_l)\frac{\partial}{\partial x_l}\right\}\Psi = 0.$$

Diese Gleichung ergibt die Gleichung zweiter Ordnung

$$\left\{\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \sum \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\right\}\Psi = 0$$

für jede Komponente der Funktion Ψ, wenn die Beziehungen gelten

$$\beta^2 = \mathbf{I}, \quad \alpha_k\beta + \beta\alpha_k = 0, \quad \alpha_k\alpha_l + \alpha_l\alpha_k = 2\delta_{kl}. \tag{60.13}$$

Die Matrixgleichung (60.12) erfüllt also die gestellten Bedingungen *a)* und *b)*, wenn die Matrizen β und α_k hermitesche Matrizen sind und die Vertauschungsregeln (60.13) erfüllen.

Die vier unabhängigen hermiteschen Matrizen α_k und β können die Beziehungen (60.5) und (60.13) nur dann erfüllen, wenn sie mindestens vier Zeilen und vier Spalten haben. Eine mögliche Wahl der Matrizen α_k und β ist

$$\alpha_k = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_k \\ \sigma_k & 0 \end{pmatrix}, \quad k = 1, 2, 3, \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 \\ 0 & -\mathbf{I} \end{pmatrix} \tag{60.14}$$

Die Matrixelemente sind die zweireihigen Pauli-Matrizen oder Spinmatrizen

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{60.15}$$

und

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad 0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Die Pauli-Matrizen erfüllen die einfachen Beziehungen

$$\sigma_k^2 = \mathbf{I}, \qquad \sigma_k\sigma_l = -\sigma_l\sigma_k = \mathrm{i}\sigma_m, \tag{60.16}$$

wobei die Indizes k, l und m die Werte 1, 2, 3 in zyklischer Anordnung durchlaufen. Jede beliebige quadratische zweireihige Matrix kann als Linearkombination der Paulischen Spinmatrizen und der Einheitsmatrix dargestellt werden.

Die Wahl der Matrizen (60.16) ist nicht die einzig mögliche. Wie man sich leicht überzeugt, erfüllen die Matrizen

$$\alpha_k' = \mathbf{S}\alpha_k\mathbf{S}^{-1}, \quad \beta' = \mathbf{S}\beta\mathbf{S}^{-1}, \tag{60.17}$$

die aus (60.14) mit einer beliebigen unitären (damit die Hermitezität erhalten bleibt) Matrix $\mathbf{S}$ erzeugt werden, ebenfalls die Beziehungen (60.13).

Alle physikalischen Folgerungen aus der Matrixgleichung (60.12), der *Dirac-Gleichung*, sind unabhängig von der konkreten Gestalt der hermiteschen Matrizen $\boldsymbol{\beta}$ und $\boldsymbol{\alpha}_k$, die den Beziehungen (60.13) genügen.

Da $\boldsymbol{\beta}$ und $\boldsymbol{\alpha}_k$ vierreihige Matrizen sind, dürfen auch die Wellenfunktionen $\boldsymbol{\Psi}$ nur vier Komponenten haben. Die Indizes ν und μ in den Gleichungen (60.3) müssen also die Werte 1, 2, 3, 4 durchlaufen.

§ 61. Freie Bewegung eines durch die Dirac-Gleichung beschriebenen Teilchens

Man kann die Matrixgleichung (60.12) in Form einer Schrödinger-Gleichung schreiben:

$$i\hbar \frac{\partial \boldsymbol{\Psi}}{\partial t} = \mathbf{H}_D \boldsymbol{\Psi}. \tag{61.1}$$

Der Hamilton-Operator enthält die Diracschen Matrizen

$$\mathbf{H}_D = c\vec{\boldsymbol{\alpha}}\mathfrak{p} + mc^2\boldsymbol{\beta}. \tag{61.2}$$

Schreibt man die Gleichung in der Form (61.1), dann ist die Zeit explizit ausgezeichnet, und der grundlegende Operator ist der Hamilton-Operator $\mathbf{H}_D$. Diese Schreibweise wird als *Hamiltonsche Form* bezeichnet. Sie ist bei der Untersuchung der stationären Zustände besonders bequem.

Wir wollen uns jetzt mit den stationären Zuständen eines freien Teilchens befassen. Für die stationären Zustände wird die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion durch die Formel

$$\boldsymbol{\Psi}(\mathfrak{r}, t) = \boldsymbol{\Psi}(\mathfrak{r}) \exp\left(-i\frac{\varepsilon t}{\hbar}\right) \tag{61.3}$$

gegeben. Einsetzen von (61.3) in (61.1) ergibt die Gleichung

$$\varepsilon\boldsymbol{\Psi}(\mathfrak{r}) = \mathbf{H}_D\boldsymbol{\Psi}(\mathfrak{r}). \tag{61.4}$$

Die Größe ε in (61.4) bestimmt die Zeitabhängigkeit der gesamten Wellenfunktion (61.3) in stationären Zuständen. Für viele Anwendungen ist es zweckmäßig, die vierkomponentigen Funktionen (60.9) durch die zweikomponentigen Funktionen

$$\boldsymbol{\varphi} = \begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\varphi} = \begin{pmatrix}\psi_3\\ \psi_4\end{pmatrix} \tag{61.5}$$

über die Gleichung

$$\boldsymbol{\Psi}(\mathfrak{r}) = \begin{pmatrix}\boldsymbol{\varphi}\\ \boldsymbol{\chi}\end{pmatrix} \tag{61.6}$$

auszudrücken. In der Schreibweise (60.14) der Matrizen mit Hilfe der zweireihigen Matrizen (60.15) wird aus der Gleichung (61,4) ein System zweier Matrixgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon\boldsymbol{\varphi} &= c\vec{\boldsymbol{\sigma}}\mathfrak{p}\boldsymbol{\chi} + mc^2\boldsymbol{\varphi}, \\ \varepsilon\boldsymbol{\chi} &= c\vec{\boldsymbol{\sigma}}\mathfrak{p}\boldsymbol{\varphi} - mc^2\boldsymbol{\chi}. \end{aligned}\right\} \tag{61.7}$$

Zustände mit bestimmten Werten für den Impuls werden durch das Gleichungssystem

$$\left.\begin{aligned}(mc^2 - \varepsilon)\,\varphi + c\vec{\sigma}\mathfrak{p}\chi = 0,\\ c\vec{\sigma}\mathfrak{p}\varphi - (mc^2 + \varepsilon)\,\chi = 0\end{aligned}\right\} \tag{61.8}$$

beschrieben. Nichttriviale Lösungen dieses Gleichungssystems gibt es nur dann, wenn die Koeffizientendeterminante verschwindet

$$\begin{vmatrix} mc^2 - \varepsilon & c\vec{\sigma}\mathfrak{p} \\ -c\vec{\sigma}\mathfrak{p} & mc^2 + \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \tag{61.9}$$

Wir rechnen die Determinante (61.9) aus und beachten die Operatoridentität[1])

$$(\vec{\sigma}\mathfrak{A})\,(\vec{\sigma}\mathfrak{B}) = \mathfrak{A}\mathfrak{B} + i\vec{\sigma}[\mathfrak{A}\times\mathfrak{B}], \tag{61.10}$$

die für zwei beliebige mit $\vec{\sigma}$ vertauschbare Operatoren $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ gilt; so bekommen wir

$$m^2c^4 - \varepsilon^2 + c^2p^2 = 0$$

oder

$$\varepsilon = \pm E_p \tag{61.11}$$

mit

$$E_p = c\sqrt{p^2 + m^2c^2} \tag{61.12}$$

der Energie des Teilchens. Zu den beiden Vorzeichen in (61.11) gehören zwei Typen von Lösungen der Dirac-Gleichung für Zustände mit verschiedenem Vorzeichen der Energie in dem Exponenten, der die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion bestimmt. Die Lösungen mit $\varepsilon = E_p$ werden wir *positive Lösungen* der Dirac-Gleichung für ein freies Teilchen nennen, die Lösungen mit $\varepsilon = -E_p$ werden wir als *negative Lösungen* bezeichnen. Die positiven Lösungen werden manchmal als Lösungen zu „Zuständen mit positiver Energie" bezeichnet. Die negativen Lösungen nennt man dann Lösungen zu „Zuständen mit negativer Energie". Die zuletzt genannten Bezeichnungen stammen von Dirac. Sie haben einen beschränkten Sinn und sind zur Beschreibung von Paarerzeugung und -vernichtung (zum Beispiel von Elektron-Positron-Paaren) in der Sprechweise der Quantenübergänge *eines Teilchens* geeignet (s. § 68).

Wir führen den Vorzeichenoperator

$$\Lambda = \frac{\mathbf{H}_D}{\sqrt{\mathbf{H}_D^2}} = \frac{c\vec{\alpha}\mathfrak{p} + \beta mc^2}{c\sqrt{\mathfrak{p}^2 + m^2c^2}} \tag{61.13}$$

ein, der mit dem Hamilton-Operator eines freien Teilchens vertauschbar ist. Der Operator Λ ist hermitesch und unitär:

$$\Lambda = \Lambda^\dagger = \Lambda^{-1}.$$

In der Impulsdarstellung hat dieser Operator die einfache Gestalt

$$\Lambda = \frac{c\vec{\alpha}\mathfrak{p} + \beta mc^2}{E_p}. \tag{61.13a}$$

[1]) Man kann die Identität (61.10) leicht beweisen, wenn man die Eigenschaften der Pauli-Matrizen (60.16) verwendet.

Wegen $\Lambda^2 = 1$ sind die Eigenwerte des Operators Λ gleich $\lambda = \varepsilon/E_p = \pm 1$.

Der Eigenwert $\lambda = +1$ gehört zu den positiven Lösungen mit $\varepsilon = E_p$. Der Eigenwert $\lambda = -1$ entspricht den negativen Lösungen mit $\varepsilon = -E_p$.

Für ein freies Teilchen sind die Energie E_p, der Impuls p und die Eigenwerte λ des Operators Λ Integrale der Bewegung und können gleichzeitig bestimmte Werte haben.

Wird ε aus (61.11) bestimmt, dann kann man mit Hilfe von (61.8) eine zweikomponentige Funktion durch die andere ausdrücken, zum Beispiel

$$\chi = \frac{c\vec{\sigma}\mathfrak{p}}{mc^2 + \varepsilon}\varphi. \tag{61.14}$$

Für Zustände mit einem bestimmten Impuls hängt die Funktion über den Faktor $\exp(i\mathfrak{p}\mathfrak{r}/\hbar)$ vom Ort ab. Folglich ist

$$\varphi = N\mathbf{u}\exp\left(\frac{i\mathfrak{p}\mathfrak{r}}{\hbar}\right)(2\pi\hbar)^{-3/2} \tag{61.15}$$

mit

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} \tag{61.15a}$$

einer ortsunabhängigen zweikomponentigen Spinfunktion, auf die die Matrixoperatoren σ wirken. Man normiert diese Funktion gewöhnlich nach der Vorschrift

$$\mathbf{u}^\dagger\mathbf{u} = u_1^* u_1 + u_2^* u_2 = 1$$

und steckt den übrigen Teil der Normierung in den Faktor N.

Die Diracschen Funktionen für Zustände mit bestimmtem Impuls $\mathfrak{p}$, bestimmter Energie E_p und bestimmtem Vorzeichen λ der Energie können also in der Gestalt

$$\Psi_{\mathfrak{p}\lambda}(\mathfrak{r}) = N\begin{pmatrix} \mathbf{u} \\ \dfrac{c\vec{\sigma}\mathfrak{p}}{mc^2 + \lambda E_p}\mathbf{u} \end{pmatrix} \frac{\exp\dfrac{i\mathfrak{p}\mathfrak{r}}{\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \tag{61.16}$$

geschrieben werden. Um die Funktion (61.16) nach der Vorschrift

$$\int \Psi_{\mathfrak{p}\lambda}^\dagger \Psi_{\mathfrak{p}'\lambda'}\,d\tau = \delta_{\lambda\lambda'}\delta(\mathfrak{p} - \mathfrak{p}') \tag{61.17}$$

zu normieren, muß man in (61.16)

$$N = \left[\frac{mc^2 + \lambda E_p}{2\lambda E_p}\right]^{1/2}$$

setzen.

In der nichtrelativistischen Näherung haben wir für die positiven Lösungen

$$\varepsilon = E_p = mc^2 + E' \quad \text{mit} \quad E' \ll mc^2; \tag{61.18}$$

und daher folgt aus (61.14)

$$\chi = \frac{c\vec{\sigma}\mathfrak{p}}{2mc^2 + E'}\varphi \approx \frac{\vec{\sigma}\mathfrak{p}}{2mc}\varphi \ll \varphi. \tag{61.19}$$

Ist also die Geschwindigkeit des Teilchens klein gegenüber der Lichtgeschwindigkeit, dann sind nach (61.19) und (61.5) zwei der vier Komponenten der Wellenfunktion klein gegenüber den beiden anderen. In diesem Zusammenhang bezeichnet man oft die Funktionen ψ_1 und ψ_2 als *große Funktionen* und die Funktionen ψ_3 und ψ_4 als *kleine Funktionen*. Für die Zustände mit $\varepsilon = -E$, die den negativen Lösungen entsprechen, sind umgekehrt die Funktionen ψ_1 und ψ_2 klein und die Funktionen ψ_3 und ψ_4 groß.

Das Teilchen habe in einem gegebenen Zustand $\begin{pmatrix}\varphi\\ \chi\end{pmatrix}$ keinen bestimmten Impuls. Der Zusammenhang zwischen den kleinen und den großen Komponenten kann dann nach (61.7) in der Form

$$\chi \approx \frac{\vec{\sigma}\mathfrak{p}}{2mc}\varphi = -i\hbar\frac{\vec{\sigma}\nabla\varphi}{2mc}$$

geschrieben werden. Aus (60.11a) erhalten wir einen Näherungsausdruck für die elektrische Ladungsdichte in diesem Zustand

$$\varrho = e(\varphi^\dagger\varphi + \chi^\dagger\chi) \approx e\varphi^\dagger\left(1 + \frac{\mathfrak{p}^2}{4m^2c^2}\right)\varphi. \tag{61.20}$$

Beachtet man $\vec{\alpha} = \begin{pmatrix}0 & \vec{\sigma}\\ \vec{\sigma} & 0\end{pmatrix}$, so wird die Stromdichte gemäß (60.11c) durch die Gleichung

$$\mathfrak{j} = ce(\varphi^\dagger\vec{\sigma}\chi + \chi^\dagger\vec{\sigma}\varphi) \approx -\frac{i\hbar e}{2m}[\varphi^\dagger\vec{\sigma}(\vec{\sigma}\nabla\varphi) - (\nabla\varphi^\dagger\vec{\sigma})\vec{\sigma}\varphi] =$$

$$= \frac{e\hbar}{2mi}(\varphi^\dagger\nabla\varphi - \varphi\nabla\varphi^\dagger) + \frac{e\hbar}{2m}\operatorname{rot}(\varphi^\dagger\vec{\sigma}\varphi) \tag{61.21}$$

gegeben. Bei der Ableitung von (61.21) haben wir die Gleichungen

$$\vec{\sigma}(\vec{\sigma}\nabla\varphi) = \nabla\varphi + i\operatorname{rot}(\vec{\sigma}\varphi),$$

$$(\nabla\varphi^\dagger, \vec{\sigma})\vec{\sigma} = \nabla\varphi^\dagger - i\operatorname{rot}(\vec{\sigma}\varphi^\dagger)$$

verwendet, die man sich mit Hilfe der Beziehungen (60.16) leicht verschaffen kann. Der erste Summand in (61.21) stimmt mit dem nichtrelativistischen Ausdruck für die Stromdichte für ein Teilchen ohne Spin überein, der zweite Summand berücksichtigt den Spin des Teilchens.

Wir zeigen jetzt, daß die Zustände eines freien Teilchens mit einem bestimmten Impuls außer durch das Vorzeichen von ε/E_p noch durch die Werte einer anderen physikalischen Größe unterschieden werden können, die mit dem Spin des Teilchens zusammenhängt, wie später noch gezeigt wird. Dazu führen wir den Operator

$$\frac{\hbar}{2}\vec{\Sigma}\mathfrak{p} \tag{61.22}$$

mit

$$\vec{\Sigma} = \begin{pmatrix}\vec{\sigma} & 0\\ 0 & \vec{\sigma}\end{pmatrix}$$

ein. Der Operator (61.22) ist mit dem Hamilton-Operator (61.2) für ein freies Teilchen vertauschbar, somit ist die zugehörige physikalische Größe ein Integral der Bewegung. Für ein freies Teilchen ist der Impuls $\mathfrak{p}$ ein Integral der Bewegung, daher ist auch die physikalische Größe zu dem Operator

$$\frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\Sigma}_z \equiv \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{61.23}$$

ein Integral der Bewegung, wenn die z-Achse in Richtung des Impulses zeigt.

Im folgenden werden wir den Buchstaben $\boldsymbol{\sigma}$ sowohl für die zweireihigen als auch für die vierreihigen Matrizen $\boldsymbol{\Sigma}$ verwenden, die aus den zweireihigen $\boldsymbol{\sigma}$-Matrizen gebildet werden.

In § 29 ist bemerkt worden, daß die Eigenwerte von Operatoren, die durch Diagonalmatrizen dargestellt werden, mit den Diagonalelementen übereinstimmen. Die Eigenwerte des Operators (61.23) sind also gleich $\pm\,\hbar/2$. Die Eigenfunktionen dieses Operators zu den Eigenwerten $\hbar/2$ und $-\hbar/2$ können in der Form (61.16) mit den Spinfunktionen

$$\mathbf{u}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{u}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{61.24}$$

dargestellt werden. Man sagt, daß der Spin des Teilchens im Zustand u_1 parallel zum Impuls ist, d. h. $\boldsymbol{\sigma}\mathfrak{p} = p$. Im Zustand u_2 ist der Spin antiparallel zum Impuls, d. h. $\boldsymbol{\sigma}\mathfrak{p} = -p$. Demnach hat die Projektion des Spins in den durch die Spinfunktionen (61.24) beschriebenen Zuständen einen bestimmten Wert. Es sind natürlich auch Zustände möglich, in denen die Projektion des Spins keinen bestimmten Wert hat. Zu diesen Zuständen gehören die Spinfunktionen

$$\mathbf{u} = a_1\mathbf{u}_1 + a_2\mathbf{u}_2.$$

Im allgemeinen werden die Spinfunktionen durch einspaltige Matrizen mit zwei Zeilen oder durch Funktionen von einer Veränderlichen dargestellt, die nur zweier Werte fähig ist.

Beim Studium der Lösungen der Dirac-Gleichung für ein freies Teilchen mit einem bestimmten Impuls gelangen wir somit zu dem Schluß, daß diese Gleichung Teilchen beschreibt, die durch eine gewisse Größe — *den Spin* — charakterisiert werden; die Projektion des Spins auf die Bewegungsrichtung hat nur die beiden Werte $\pm\,\hbar/2$. Solche Teilchen bezeichnet man als Teilchen mit dem Spin 1/2. Solche Teilchen sind die Elektronen, μ-Mesonen, Protonen, Neutronen und Neutrinos (s. § 69). Der physikalische Sinn des Spins dieser Teilchen wird später erläutert (s. § 64).

Die Wellenfunktionen für Zustände mit bestimmtem Impuls in z-Richtung, bestimmtem Vorzeichen λ (1 oder -1) und bestimmter Spinprojektion (1/2 oder $-1/2$) kann man kurz als

$$\boldsymbol{\Psi}_{\mathfrak{p},\,\lambda,\,s_z} \tag{61.25}$$

schreiben. Dabei sind

$$\Psi_{p\lambda 1/2} = \sqrt{\frac{mc^2+\varepsilon}{2\varepsilon}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \dfrac{c\vec{\sigma}\mathfrak{p}}{mc^2+\varepsilon} \\ 0 \end{pmatrix} \frac{\exp\left(\frac{ipz}{\hbar}\right)}{(2\pi\hbar)^{3/2}}, \quad \varepsilon = \lambda E_p, \quad \mathfrak{p}\vec{\sigma} = p, \tag{61.25 a}$$

$$\Psi_{p\lambda -1/2} = \sqrt{\frac{mc^2+\varepsilon}{2\varepsilon}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \dfrac{c\vec{\sigma}\mathfrak{p}}{mc^2+\varepsilon} \end{pmatrix} \frac{\exp\left(\frac{ipz}{\hbar}\right)}{(2\pi\hbar)^{3/2}}, \quad \varepsilon = \lambda E_p, \quad \mathfrak{p}\vec{\sigma} = -p. \tag{61.25 b}$$

Die Funktionen (61.25) sind orthonormiert; sie erfüllen die Beziehungen

$$\int \Psi^{\dagger}_{\mathfrak{p}', \lambda', s_z'} \Psi_{\mathfrak{p}, \lambda, s_z} d\tau = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{s_z s_z'} \delta(\mathfrak{p}' - \mathfrak{p}). \tag{61.26}$$

Ein beliebiger Zustand mit einem bestimmten Vorzeichen λ kann in der Gestalt

$$\Psi_\lambda = \sum \int A(\mathfrak{p}) \, \Psi_{\mathfrak{p}\lambda s_z} d^3\mathfrak{p} \tag{61.27}$$

angesetzt werden. Unter Beachtung von $\mathbf{H}_D \Psi_{\mathfrak{p}\lambda} = \lambda E_p \Psi_{\mathfrak{p}\lambda}$ kann man leicht feststellen, wie der Operator $\mathbf{\Lambda}$ auf die Funktion (61.27) wirkt:

$$\mathbf{\Lambda}\Psi_\lambda = \sum_{s_z} \int \frac{A(\mathfrak{p}) \, \mathbf{H}_D}{E_p} \Psi_{\mathfrak{p}\lambda s_z} d^3\mathfrak{p} = \lambda \Psi_\lambda. \tag{61.28}$$

Mit Hilfe des Operators $\mathbf{\Lambda}$ kann man die Projektionsoperatoren

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{\Pi}_+ &= \frac{1}{2}(\mathbf{1} + \mathbf{\Lambda}), \\ \mathbf{\Pi}_- &= \frac{1}{2}(\mathbf{1} - \mathbf{\Lambda}) \end{aligned}\right\} \tag{61.29}$$

bilden, die die Eigenschaften

$$\mathbf{\Pi}_+ \Psi_+ = \Psi_+, \quad \mathbf{\Pi}_+ \Psi_- = 0,$$
$$\mathbf{\Pi}_- \Psi_+ = 0, \quad \mathbf{\Pi}_- \Psi_- = \Psi_-$$

haben. Der Operator $\mathbf{\Pi}_+$ ($\mathbf{\Pi}_-$) sondert also aus einer beliebigen Dirac-Funktion den Anteil der positiven (negativen) Zustände aus.

Die Operatoren, die auf die Dirac-Funktionen wirken, kann man leicht in „gerade" und „ungerade" Anteile zerlegen. Als *geraden Operator* bezeichnet man einen Operator, der jede positive (oder negative) Funktion wieder in eine positive (oder negative) Funktion überführt. Ein ungerader Operator transformiert jede positive (oder negative) Funktion in eine negative (oder positive) Funktion. Das Produkt zweier gerader oder ungerader Operatoren ist immer ein gerader Operator. Das Produkt eines geraden und eines ungeraden Operators ergibt einen ungeraden Operator. Da alle positiven Funktionen zu allen negativen Funktionen

orthogonal sind, ist der Mittelwert aller ungeraden Operatoren in Zuständen mit einem bestimmten Vorzeichen λ immer Null. Eine konsequente Einteilchen-Theorie muß daher entweder die Lösungen für positive Zustände ($\lambda = 1$) oder die Lösungen für negative Zustände ($\lambda = -1$) verwenden. In einer konsequenten Einteilchen-Theorie müssen deshalb alle physikalischen Größen durch gerade (Einteilchen-) Operatoren ausgedrückt werden.[1] Ist diese Bedingung erfüllt, dann sind die Zusammenhänge zwischen den Operatoren (und den Mittelwerten der physikalischen Größen) in der relativistischen Quantentheorie eines Teilchens analog zu den Zusammenhängen zwischen den entsprechenden Größen in der klassischen Theorie, das werden wir später noch zeigen.

Wir wollen jetzt feststellen, wie man bei den Operatoren der Diracschen Theorie die geraden und die ungeraden Anteile voneinander trennt. Dazu nehmen wir an, daß der Operator $\mathbf{a}$ in der Gestalt

$$\mathbf{a} = [\mathbf{a}] + \{\mathbf{a}\} \tag{61.30}$$

dargestellt werden kann, wobei $[\mathbf{a}]$ der gerade und $\{\mathbf{a}\}$ der ungerade Anteil des Operators $\mathbf{a}$ sind. Nach der Definition des Vorzeichenoperators $\mathbf{\Lambda}$ (61.28) und der geraden und ungeraden Operatoren haben wir

$$\begin{aligned}
\mathbf{a}\mathbf{\Psi}_+ &= [\mathbf{a}]\mathbf{\Psi}_+ + \{\mathbf{a}\}\mathbf{\Psi}_+,\\
\mathbf{a}\mathbf{\Psi}_- &= [\mathbf{a}]\mathbf{\Psi}_- + \{\mathbf{a}\}\mathbf{\Psi}_-,\\
\mathbf{\Lambda}\mathbf{a}\mathbf{\Lambda}\mathbf{\Psi}_+ = \mathbf{\Lambda}\mathbf{a}\mathbf{\Psi}_+ &= [\mathbf{a}]\mathbf{\Psi}_+ - \{\mathbf{a}\}\mathbf{\Psi}_+,\\
\mathbf{\Lambda}\mathbf{a}\mathbf{\Lambda}\mathbf{\Psi}_- = -\mathbf{\Lambda}\mathbf{a}\mathbf{\Psi}_- &= [\mathbf{a}]\mathbf{\Psi}_- - \{\mathbf{a}\}\mathbf{\Psi}_-.
\end{aligned}$$

Aus den gewonnenen Gleichungen finden wir

$$[\mathbf{a}] = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{\Lambda}\mathbf{a}\mathbf{\Lambda}), \tag{61.31}$$

$$\{\mathbf{a}\} = \frac{1}{2}(\mathbf{a} - \mathbf{\Lambda}\mathbf{a}\mathbf{\Lambda}). \tag{61.32}$$

Der Hamilton-Operator $\mathbf{H}_D$ eines freien Teilchens und der Impulsoperator sind gerade Operatoren, wie man leicht zeigen kann. Unter Verwendung von (61.31) und des expliziten Ausdrucks (61.13) für den Operator $\mathbf{\Lambda}$ kann man zum Beispiel den geraden Anteil der Matrizen $\boldsymbol{\alpha}$ abtrennen:

$$[\vec{\boldsymbol{\alpha}}] = \frac{c p \mathbf{H}_D}{E_p^2} = \frac{c \mathfrak{p}}{E_p}\mathbf{\Lambda}. \tag{61.33}$$

[1]) Man hat aber zu beachten, daß die Vorstellung von der relativistischen Bewegung eines Teilchens wegen der Wechselwirkung mit anderen Feldern und dem Vakuum nicht beibehalten werden kann. In diesem Zusammenhang kann eine konsequente Quantentheorie der Bewegung eines Teilchens nur für solche Erscheinungen eine richtige Beschreibung liefern, bei denen die Erzeugung realer und virtueller Teilchen unwesentlich ist, d. h. für die Erscheinungen bei kleinen Energien und in schwachen äußeren Feldern.

In gleicher Weise finden wir den geraden Anteil der Matrix β

$$[\beta] = \frac{mc^2}{E_p} \mathbf{\Lambda}.$$

Wie bereits in § 53 bemerkt worden ist, muß der Begriff des „Einteilchen"-Ortes eines Teilchens und des zugehörigen Operators $\mathfrak{r}$ in der relativistischen Theorie eines Teilchens abgeändert werden. Zu diesem Schluß gelangt man auch, wenn man den Operator für die Geschwindigkeit eines Teilchens mit dem Spin 1/2 berechnet. Nach § 18 haben wir

$$\frac{d\mathfrak{r}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\mathfrak{r}, \mathbf{H}_D] = c\vec{\alpha}, \tag{61.34}$$

wenn wir den expliziten Ausdruck (61.2) für den Hamilton-Operator in der Dirac-Gleichung verwenden. Die Eigenwerte des Operators $\vec{\alpha}$ sind ± 1. Wir bekommen daher das paradoxe Ergebnis, daß die Eigenwerte des Betrages der Geschwindigkeit eines Teilchens mit dem Spin 1/2 immer gleich der Lichtgeschwindigkeit sind. Da die Matrizen α_1, α_2 und α_3 nicht miteinander vertauschbar sind, sind auch die Komponenten des Geschwindigkeitsoperators (61.34) nicht miteinander vertauschbar. Wie man aber leicht erkennt, wird der gerade Anteil des Operators (61.34) für die positiven Lösungen durch den Impulsoperator über eine Gleichung ausgedrückt, die dem Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Impuls in der klassischen relativistischen Theorie entspricht. Tatsächlich haben wir unter Verwendung von (61.33)

$$\left[\frac{d\mathfrak{r}}{dt}\right] = c[\alpha] = \frac{c^2 \mathfrak{p} \mathbf{\Lambda}}{E_p}. \tag{61.35}$$

Der Geschwindigkeitsoperator ist demnach $c^2\vec{\mathfrak{p}}/E_p$ für die positiven Lösungen und $-c^2\vec{\mathfrak{p}}/E_p$ für die negativen Lösungen.

Die Gleichung (61.35) legt den Gedanken nahe, daß man als „Einteilchen"-Ortsoperator in der quasirelativistischen Quantentheorie für ein Teilchen mit dem Spin 1/2 den geraden Anteil des Operators $\mathfrak{r} = i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathfrak{p}}$ nehmen kann. Um den geraden Anteil aus dem Operator $\mathfrak{r}$ zu separieren, benutzen wir die Beziehung

$$\mathbf{\Lambda} x_k - x_k \mathbf{\Lambda} = -i\hbar \frac{\partial \mathbf{\Lambda}}{\partial p_k}.$$

Nun ergibt sich sofort

$$[\mathfrak{r}] = \frac{1}{2}(\mathfrak{r} + \mathbf{\Lambda}\mathfrak{r}\mathbf{\Lambda}) = \mathfrak{r} + \frac{i\hbar c \mathbf{\Lambda}\vec{\alpha}}{2E_p} - \frac{i\hbar c^2 \mathfrak{p}}{2E_p^2}. \tag{61.36}$$

Der letzte Summand in (61.36) ist zeitunabhängig. Die Änderung des ersten Summanden wird durch die Operatorgleichung (61.34) bestimmt. Die Änderung des zweiten Summanden ergibt sich einfach, wenn man die Beziehung

$$\mathbf{H}_D\vec{\alpha} + \vec{\alpha}\mathbf{H}_D = 2c\mathfrak{p} \tag{61.37}$$

verwendet. Es wird dann

$$i\hbar \frac{d\alpha}{dt} = [\vec{\alpha}, \mathbf{H}_D] = 2(c\mathfrak{p} - \mathbf{H}\vec{\alpha}) = 2(\vec{\alpha}\mathbf{H} - c\mathfrak{p}) = 2mc^2\vec{\alpha}\beta + 2ic[\vec{\sigma} \times \mathfrak{p}]. \qquad (61.38)$$

Die Amplitude der Änderung von $[\mathfrak{r}]$ infolge des zweiten (mit der Frequenz $2mc^2/\hbar$), schnell veränderlichen Summanden ist größenordnungsmäßig gleich der Compton-Wellenlänge des Teilchens; denn es ist

$$\left|\frac{i\hbar c\Lambda}{E_p}\right| \sim \frac{\hbar}{mc}.$$

Infolgedessen sind die Eigenfunktionen des Ortsoperators $[\mathfrak{r}]$ keine δ-Funktionen mehr, wie es für den Operator $\mathfrak{r}$ in der nichtrelativistischen Theorie der Fall war, sondern sie sind über ein Gebiet von der Größenordnung der Compton-Wellenlänge des Teilchens „verschmiert“.

Aus (61.34) und (61.38) finden wir

$$\frac{d[\mathfrak{r}]}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[[\mathfrak{r}], \mathbf{H}_D] = c\vec{\alpha} + \frac{c^2\mathfrak{p}\Lambda}{E_p} - \frac{c\Lambda\mathbf{H}_D\vec{\alpha}}{E_p} = \frac{c^2\mathfrak{p}\Lambda}{E_p},$$

was mit (61.35) übereinstimmt.

Will man in der relativistischen Theorie näherungsweise die Vorstellung von der Bewegung *eines Teilchens* aufrechterhalten, dann muß man den Operator $[\mathfrak{r}]$ als Ortsoperator für das Teilchen verwenden. Dieser Operator wird manchmal als Operator für den *mittleren Ort* eines Teilchens bezeichnet (Mittelung über ein Volumen mit linearen Ausdehnungen von der Größenordnung der Compton-Wellenlänge des Teilchens).

§ 62*. Freie Bewegung in der Foldy-Wouthuysen-Darstellung

Bei der Untersuchung der freien Bewegung eines Teilchens mit dem Spin 1/2 ist in § 61 gezeigt worden, daß für $\mathfrak{p} \to 0$ zwei der vier Dirac-Funktionen gegen Null streben. Man kann zu einer neuen Darstellung übergehen, in der zu jedem Vorzeichen λ für beliebige Impulse nur zwei Komponenten gehören. Diese Darstellung stammt von Foldy und Wouthuysen [22]. Wir werden die Foldy-Wouthuysen-Darstellung kurz als Φ-Darstellung bezeichnen. Der Übergang von der gewöhnlichen Darstellung zur Φ-Darstellung erfolgt in der Diracschen Theorie durch die unitäre Transformation

$$\mathbf{U} = \frac{\beta\mathbf{H}_D + E_p}{\sqrt{2E_p(mc^2 + E_p)}}, \quad \mathbf{U}^+\mathbf{U} = 1. \qquad (62.1)$$

Die Funktionen der Φ-Darstellung ergeben sich dabei aus den Funktionen der üblichen Impulsdarstellung durch die Transformation

$$\Phi = \mathbf{U}\Psi. \qquad (62.2)$$

Wir transformieren die Funktionen (61.25a) und (61.25b) nach (62.2) und erhalten für $\varepsilon = E_p$ (positive Zustände)

$$\left.\begin{aligned}\mathbf{\Phi}_{p,1,1/2} &= \begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix}\frac{\exp\left(\frac{i pz}{\hbar}\right)}{(2\pi\hbar)^{3/2}}, \quad \vec{\sigma}\mathfrak{p} = p;\\ \mathbf{\Phi}_{p,1,-1/2} &= \begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\end{pmatrix}\frac{\exp\left(\frac{i pz}{\hbar}\right)}{(2\pi\hbar)^{3/2}}, \quad \vec{\sigma}\mathfrak{p} = -p.\end{aligned}\right\} \tag{62.2a}$$

Für die negativen Zustände ($\varepsilon = -E_p$) ist

$$\left.\begin{aligned}\mathbf{\Phi}_{p,-1,1/2} &= \begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\end{pmatrix}\frac{\exp\left(\frac{i pz}{\hbar}\right)}{(2\pi\hbar)^{3/2}}, \quad \vec{\sigma}\mathfrak{p} = p;\\ \mathbf{\Phi}_{p,-1,-1/2} &= \begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix}\frac{\exp\left(\frac{i pz}{\hbar}\right)}{(2\pi\hbar)^{3/2}}, \quad \vec{\sigma}\mathfrak{p} = -p.\end{aligned}\right\} \tag{61.2b}$$

Transformiert man die Funktionen nach (62.2), so muß man gleichzeitig alle Operatoren nach dem Gesetz

$$\mathbf{A}_\Phi = \mathbf{U}\mathbf{A}\mathbf{U}^\dagger \tag{62.3}$$

transformieren. Der Impulsoperator $\mathfrak{p}$ ist mit dem Operator $\mathbf{U}$ vertauschbar, daher hat dieser Operator in der Φ-Darstellung dieselbe Gestalt wie vorher: $\mathfrak{p}_\Phi = \mathfrak{p}$.

Der Hamilton-Operator $\mathbf{H}_D$ für ein freies Teilchen hat in der Φ-Darstellung die sehr einfache Gestalt

$$\mathbf{H}_\Phi = \mathbf{U}\mathbf{H}_D\mathbf{U}^\dagger = E_p\boldsymbol{\beta}. \tag{62.4}$$

Die letzte Gleichung ergibt sich leicht unter Verwendung von

$$\mathbf{H}_D^2 = E_p^2, \quad \boldsymbol{\beta}\mathbf{H}_D\boldsymbol{\beta} = 2mc^2\boldsymbol{\beta} - \mathbf{H}_D.$$

Die Dirac-Gleichung (61.4) lautet also in der Φ-Darstellung

$$\frac{\varepsilon}{E_p}\mathbf{\Phi} = \boldsymbol{\beta}\mathbf{\Phi}. \tag{62.5}$$

Die beiden Lösungstypen dieser Gleichung zu $\varepsilon = \pm E_p$ werden über die Beziehungen

$$\mathbf{\Phi}_{(+)}(\mathfrak{p}) = \frac{1+\boldsymbol{\beta}}{2}\mathbf{\Phi} = \begin{pmatrix}\mathbf{w}(\mathfrak{p})\\0\end{pmatrix}, \quad \mathbf{\Phi}_{(-)} = \frac{1-\boldsymbol{\beta}}{2}\mathbf{\Phi} = \begin{pmatrix}0\\\mathbf{v}(\mathfrak{p})\end{pmatrix} \tag{62.6}$$

durch die zweikomponentigen Funktionen $\mathbf{w}(p) = \begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \end{pmatrix}$ und $\mathbf{v}(p) = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix}$ ausgedrückt. Ein Spezialfall der letzten Ausdrücke für Zustände mit bestimmtem Impuls und bestimmter Spinprojektion auf den Impuls sind die Funktionen (62.2a) und (62.2b).

In der Φ-Darstellung ist die Matrix $\boldsymbol{\beta}$ der Vorzeichenoperator, das folgt aus Gleichung (62.5). Man kann sich auch direkt davon überzeugen, indem man den Vorzeichenoperator (61.13) in die Φ-Darstellung transformiert:

$$\boldsymbol{\Lambda}_\Phi = \mathbf{U}\boldsymbol{\Lambda}\mathbf{U}^\dagger = \boldsymbol{\beta}. \tag{62.7}$$

Wie man (62.7) entnimmt, bedeutet die Transformation der Funktionen (62.6) in der Φ-Darstellung die Trennung von positiven und negativen Zuständen mit Hilfe der Projektionsoperatoren (61.29).

Wir wollen jetzt den Ortsoperator in der Φ-Darstellung bestimmen. In § 61 ist gezeigt worden, daß man als „Einteilchen"-Ortsoperator in der üblichen Darstellung den Operator für den mittleren Ort

$$[\mathfrak{r}] = \mathfrak{r} + \frac{i\hbar c\boldsymbol{\Lambda}}{2E_p}\vec{\boldsymbol{\alpha}} - \frac{i\hbar c^2\mathfrak{p}}{2E_p^2} \tag{62.8}$$

zu verwenden hat. Wir transformieren diesen Operator in die Φ-Darstellung. Dazu verschaffen wir uns zunächst die Operatoren $\mathfrak{r}$ und $\vec{\boldsymbol{\alpha}}$ in der Φ-Darstellung. Der Operator $\vec{\boldsymbol{\alpha}}_\Phi$ wird direkt berechnet:

$$\vec{\boldsymbol{\alpha}}_\Phi = \mathbf{U}\vec{\boldsymbol{\alpha}}\mathbf{U}^\dagger = \vec{\boldsymbol{\alpha}} - \frac{c^2\mathfrak{p}(\vec{\boldsymbol{\alpha}}\mathfrak{p})}{E_p(E_p + mc^2)} + \frac{c\boldsymbol{\beta}\mathfrak{p}}{E_p}. \tag{62.9}$$

Zur Berechnung des Operators $\mathfrak{r}_\Phi$ benutzen wir die Gleichung

$$\mathfrak{r}_\Phi = \mathbf{U}\mathfrak{r}\mathbf{U}^\dagger = \mathfrak{r} + i\hbar\mathbf{U}(\nabla_\mathfrak{p}\mathbf{U}^\dagger) \quad \text{mit} \quad \mathfrak{r} = i\hbar\nabla_\mathfrak{p}. \tag{62.10}$$

(62.9) und (62.10) setzen wir in den Ausdruck $[\mathfrak{r}]_\Phi = \mathbf{U}[\mathfrak{r}]\mathbf{U}^\dagger$ ein und erhalten unter Beachtung von (62.7) für den Operator des mittleren Ortes in der Φ-Darstellung

$$[\mathfrak{r}]_\Phi = \mathfrak{r} - \frac{\hbar c^2[\vec{\boldsymbol{\sigma}}\times\mathfrak{p}]}{2E_p(E_p + mc^2)}. \tag{62.11}$$

Jetzt kann man den gesamten Ortsoperator (62.10) in der Φ-Darstellung als

$$\mathfrak{r}_\Phi = [\mathfrak{r}]_\Phi + \{\mathfrak{r}\}_\Phi \tag{62.10a}$$

schreiben, wobei

$$\{\mathfrak{r}\}_\Phi = \frac{i\hbar c}{2E_p}\left(\vec{\boldsymbol{\alpha}}\boldsymbol{\beta} + \frac{c^2\boldsymbol{\beta}(\vec{\boldsymbol{\alpha}}\mathfrak{p})\,\mathfrak{p}}{E_p(E_p + mc^2)}\right) \tag{62.12}$$

der ungerade Anteil dieses Operators ist.

Wie schon bemerkt worden ist, kann wegen der Wechselwirkung mit äußeren Feldern (und dem Vakuum), die die Erzeugung und Vernichtung realer und virtueller Teilchen bewirkt, keine konsequente relativistische Quantentheorie für *ein Teilchen* in starken äußeren Feldern aufgebaut werden (es ist der Feldaspekt notwendig, s. § 145). Die in diesem Kapitel erhaltenen Ergebnisse darf man nur zur

Untersuchung nichtrelativistischer Bewegungen und der zugehörigen ersten relativistischen Korrekturen verwenden. Deswegen kann man statt der Ausdrücke (62.11) und (62.12) die Näherungsausdrücke (für $E_p \approx mc^2$)

$$[\mathfrak{r}]_\Phi \approx \mathrm{i}\hbar\left(\nabla_\mathfrak{p} + \frac{\mathrm{i}[\vec{\sigma}\times\mathfrak{p}]}{(2mc)^2}\right), \tag{62.13}$$

$$\{\mathfrak{r}\}_\Phi \approx \frac{\mathrm{i}\hbar}{2mc}\vec{\alpha}\beta \tag{62.14}$$

verwenden. In dieser Näherung ist der Ortsoperator in der Φ-Darstellung

$$\mathfrak{r}_\Phi = \mathfrak{r} + \delta\mathfrak{r} \tag{62.15}$$

mit

$$\delta\mathfrak{r} = \frac{\mathrm{i}\hbar}{2mc}\left(\vec{\alpha}\beta + \frac{\mathrm{i}[\vec{\sigma}\times\mathfrak{p}]}{2mc}\right). \tag{62.16}$$

In der Impulsdarstellung sind $\mathfrak{p} = \mathfrak{p}$ und $\mathfrak{r} = \mathrm{i}\hbar\nabla_\mathfrak{p}$; entsprechend haben wir in der Ortsdarstellung

$$\mathfrak{p} = -\mathrm{i}\hbar\nabla_\mathfrak{r}, \quad \mathfrak{r} = \mathfrak{r}$$

zu wählen.

Aus (62.13) folgt, daß der Operator für den mittleren Ort eines Teilchens (der gerade Teil des Ortsoperators $\mathfrak{r}_\Phi$) in der Foldy-Wouthuysen-Darstellung in quasirelativistischer Näherung einfach $\mathfrak{r} = \mathrm{i}\hbar\nabla_\mathfrak{p}$ wird:

$$[\mathfrak{r}]_\Phi \approx \mathrm{i}\hbar\nabla_\mathfrak{p} = \mathfrak{r}. \tag{62.17}$$

Darin besteht einer der wesentlichen Vorzüge der Foldy-Wouthuysen-Darstellung.

Wegen $\mathbf{H}_\Phi = E_p\beta$ wird die zeitliche Änderung der Operatoren $\mathfrak{r} = \mathrm{i}\hbar\nabla_\mathfrak{p}$ und $\delta\mathfrak{r}$ durch die Gleichungen

$$\frac{\mathrm{d}\mathfrak{r}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\mathfrak{r}, \mathbf{H}_\Phi] = \frac{c^2\mathfrak{p}}{E_p}\beta, \tag{62.18}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\delta\mathfrak{r}) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\delta\mathfrak{r}, \mathbf{H}_\Phi] = c\vec{\alpha} \tag{62.19}$$

bestimmt. Der Operator $\frac{\mathrm{d}\mathfrak{r}}{\mathrm{d}t} \approx \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}[\mathfrak{r}]_\Phi$ ist also ein gerader Operator, und der Zusammenhang zwischen diesem Operator und dem Operator $\mathfrak{p}$ entspricht dem klassischen Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Impuls eines Teilchens. Der Operator $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\delta\mathfrak{r})$ ist ein ungerader Operator; sein Mittelwert ist in allen Zuständen mit einem bestimmten λ Null.

§ 63*. Kovariante Schreibweise der Dirac-Gleichung

Zur Untersuchung der Transformationseigenschaften der Diracschen Wellenfunktionen und der daraus gebildeten bilinearen Kombinationen ist es zweckmäßig, die Matrixgleichung (60.12) symmetrisch in den Raum- und Zeitvariablen

zu schreiben. Dazu führen wir die vier Koordinaten $x_\mu = (\mathfrak{r}, ict)$ und die neuen Matrizen $\gamma_\mu = (\vec{\gamma}, \gamma_4)$ ein. Die Matrizen γ werden folgendermaßen durch die Matrizen $\vec{\alpha}$ und β ausgedrückt:

$$\vec{\gamma} = -i\beta\vec{\alpha} = i\begin{pmatrix} 0 & -\vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma_4 = \beta. \tag{63.1}$$

Die neuen Matrizen γ_μ sind hermitesch. Sie erfüllen die Vertauschungsrelation

$$\gamma_\mu\gamma_\nu + \gamma_\nu\gamma_\mu = 2\delta_{\nu\mu}, \quad \mu, \nu = 1, 2, 3, 4. \tag{63.2}$$

Wir multiplizieren (60.12) mit $-\hbar\beta$ und verwenden die oben eingeführten Matrizen γ_μ. So ergibt sich die kovariante Schreibweise der Dirac-Gleichung

$$\left(\sum \gamma_\mu \boldsymbol{p}_\mu - imc\right) \boldsymbol{\Psi} = 0, \quad \boldsymbol{p}_\mu = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu}. \tag{63.3}$$

Die konkrete Gestalt der in (63.3) eingehenden Matrizen γ_μ ist unwesentlich. Es ist nur notwendig, daß sie die Vertauschungsregeln (63.2) erfüllen. Nehmen wir an, es gibt neben den Matrizen γ_μ noch einen anderen Satz von Matrizen γ'_μ, die auch die Vertauschungsregeln (63.2) erfüllen. Wie Pauli [23] gezeigt hat, gibt es in diesem Falle immer eine nichtsinguläre unitäre Matrix $\mathbf{S}$, die den einen Satz von Matrizen in den anderen transformiert:

$$\gamma'_\mu = \mathbf{S}\gamma_\mu\mathbf{S}^{-1}. \tag{63.4}$$

Nach der allgemeinen Theorie der unitären Transformationen (s. § 31) bleibt die Dirac-Gleichung unverändert, wenn man gleichzeitig mit der Transformation (63.4) der Matrizen die Funktionen gemäß

$$\boldsymbol{\Psi}' = \mathbf{S}\boldsymbol{\Psi}$$

transformiert. Davon kann man sich auch direkt überzeugen, indem man die gestrichenen Matrizen und Funktionen in die Dirac-Gleichung einsetzt

$$\left(\sum \gamma'_\mu \boldsymbol{p}_\mu - imc\right) \boldsymbol{\Psi}' = 0$$

und die erhaltene Gleichung von links mit $\mathbf{S}^{-1}$ multipliziert.

Wir schreiben jetzt die Gleichung (63.3) anders, indem wir die Zeitableitung getrennt schreiben

$$\left(\gamma_4 \frac{\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t} + i\hbar\vec{\gamma}\nabla + imc\right)\boldsymbol{\Psi} = 0.$$

Die dazu hermitesch konjugierte Gleichung ist dann

$$\boldsymbol{\Psi}^\dagger \left(\gamma_4 \frac{\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t} - i\hbar\vec{\gamma}\nabla - imc\right) = 0,$$

wenn man verabredet, daß die Operatoren rechts von $\boldsymbol{\Psi}^\dagger$ auf die Funktion $\boldsymbol{\Psi}^\dagger$ wirken. Diese Gleichung multiplizieren wir von rechts mit der Matrix γ_4 und

ziehen sie mit Hilfe der Vertauschungsrelationen (63.2) durch die Operatoren in der Klammer; so ergibt sich die Gleichung

$$\Psi^\dagger \gamma_4 \left(\gamma_4 \frac{\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} + i\hbar \vec{\gamma} \nabla - imc\right) = 0.$$

Führt man die Funktion

$$\overline{\Psi} = \Psi^\dagger \gamma_4 \tag{63.5}$$

ein, die als *adjungierte* Funktion zu Ψ bezeichnet wird, dann kann man die letzte Gleichung kompakter schreiben

$$\overline{\Psi}\left(\sum \gamma_\mu p_\mu + imc\right) = 0. \tag{63.6}$$

Die Gleichung (63.6) ist die *adjungierte* Gleichung zu (63.3).

In den neuen Bezeichnungen sehen die in § 60 betrachteten Ausdrücke für die elektrische Ladungs- und Stromdichte folgendermaßen aus:

$$\varrho = e\Psi^\dagger\Psi = e\overline{\Psi}\gamma_4\Psi,$$

$$\mathfrak{j} = ce\Psi^\dagger\vec{\alpha}\Psi = ice\overline{\Psi}\vec{\gamma}\Psi.$$

Diese Ausdrücke kann man zu einem vierdimensionalen Vektor vereinigen

$$j_\mu = (\mathfrak{j}, ic\varrho) = iec\overline{\Psi}\vec{\gamma}_\mu\Psi. \tag{63.7}$$

Aus der Kontinuitätsgleichung (dem Erhaltungssatz für die elektrische Ladung) wird dabei

$$\sum \frac{\partial j_\mu}{\partial x_\mu} = 0. \tag{63.7 a}$$

Wir untersuchen jetzt die Transformationseigenschaften der Wellenfunktionen der Dirac-Gleichung bei orthogonalen Koordinatentransformationen

$$x'_\mu = \sum a_{\mu\nu} x_\nu, \quad \sum a_{\mu\nu} a_{\mu\nu'} = \delta_{\nu\nu'}, \tag{63.8}$$

oder in kürzerer Schreibweise $x' = \mathbf{a}\,x$, $\tilde{\mathbf{a}}\mathbf{a} = 1$, wenn $\tilde{\mathbf{a}}$ die zu $\mathbf{a}$ transponierte Matrix ist. Die Transformationen (63.8) lassen das Quadrat eines 4-Vektors invariant und entsprechen den eigentlichen Lorentz-Transformationen, den Drehungen im dreidimensionalen Raum, der Raumspiegelung und der Zeitumkehr. Zur räumlichen Spiegelung gehört die Transformationsmatrix

$$(a^P_{\mu\nu}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{63.9}$$

Die Zeitumkehr wird durch die Matrix

$$(a^T_{\mu\nu}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{63.10}$$

bewirkt. Diese beiden Koordinatentransformationen sind diskrete Transformationen mit der Determinante -1.

Die eigentlichen Lorentz-Transformationen und alle dreidimensionalen räumlichen Drehungen sind kontinuierliche Transformationen, d. h. Transformationen, die aus der Identität stetig hervorgehen. Die Koeffizientendeterminante ist 1. Als Beispiel geben wir zwei Matrizen für kontinuierliche Transformationen an.

a) Die Transformationsmatrix

$$(a^{\chi}_{\mu\nu}) = \begin{pmatrix} \cos\chi & 0 & 0 & \sin\chi \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -\sin\chi & 0 & 0 & \cos\chi \end{pmatrix}, \quad \operatorname{tg}\chi = \mathrm{i}\frac{v}{c} \tag{63.11}$$

entspricht einer Lorentz-Transformation, d. h. dem Übergang zu einem Koordinatensystem, das sich gegenüber dem ursprünglichen System mit der Geschwindigkeit v in x-Richtung bewegt.

b) Die Transformationsmatrix

$$(a^{\varphi}_{\mu\nu}) = \begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{63.12}$$

bewirkt eine Drehung des Koordinatensystems um die z-Achse um den Winkel φ.

In diesem Paragraphen werden wir uns nur mit Transformationen mit $a_{44} > 0$ befassen, d. h. mit Transformationen, die keine Zeitumkehr enthalten. Die Zeitumkehr wird in § 68 untersucht. Die Diracschen Matrizen γ_μ sind Zahlen und ändern sich bei Koordinatentransformationen (63.8) nicht. Die Operatoren für den vierdimensionalen Impuls transformieren sich nach dem Gesetz

$$\boldsymbol{p}'_\mu = \sum a_{\mu\nu}\boldsymbol{p}_\nu. \tag{63.13}$$

Aus der Dirac-Gleichung wird daher bei einer Transformation (63.8)

$$\left(\sum \gamma_\mu \boldsymbol{p}'_\mu - \mathrm{i}mc\right)\boldsymbol{\Psi}'(x') = 0, \tag{63.14}$$

wenn $\boldsymbol{\Psi}'$ die neuen Funktionen von den neuen unabhängigen Veränderlichen x'_μ sind. Wir bestimmen jetzt die unitäre Transformation der Wellenfunktionen

$$\boldsymbol{\Psi}'(x') = \mathbf{S}\boldsymbol{\Psi}(x), \tag{63.15}$$

durch die Gleichung (63.14) wieder in Gleichung (63.3) übergeht. Dazu setzen wir (63.13) und (63.15) in die Gleichung (63.14) ein und haben

$$\left(\sum \gamma_\mu a_{\mu\nu}\boldsymbol{p}_\nu - \mathrm{i}mc\right)\mathbf{S}\boldsymbol{\Psi} = 0.$$

Diese Gleichung multiplizieren wir von links mit $\mathbf{S}^{-1}$ und bringen sie in die Form

$$\left(\sum \mathbf{S}^{-1}\gamma_\mu \mathbf{S} a_{\mu\nu}\boldsymbol{p}_\nu - \mathrm{i}mc\right)\boldsymbol{\Psi} = 0.$$

Die entstehende Relation vergleichen wir mit (63.3) und überzeugen uns, daß diese beiden Gleichungen übereinstimmen, wenn

$$\sum \mathbf{S}^{-1}\gamma_\mu \mathbf{S} a_{\mu\nu} = \gamma_\nu$$

ist. Da die Transformationsmatrix orthogonal ist, kann man die letzte Gleichung umformen zu

$$\mathbf{S}^{-1}\gamma_\mu \mathbf{S} = \sum a_{\mu\nu}\gamma_\nu. \tag{63.16}$$

Die vier Gleichungen (63.16) bestimmen die Transformationsmatrix für die Wellenfunktionen der Dirac-Gleichung bei Koordinatentransformationen (63.8).

Wie man zeigen kann, transformieren sich die adjungierten Funktionen bei Koordinatentransformationen ohne Zeitumkehr ($a_{44} > 0$) nach dem Gesetz

$$\overline{\Psi}' = \overline{\Psi}\mathbf{S}^{-1}. \tag{63.17}$$

Die Transformationsmatrix für die Funktionen ($\mathbf{S}$) ist wegen der imaginären Koordinate $x_4 = ict$ nicht unitär. Von den Koeffizienten der Koordinatentransformation (63.8) sind nur a_{44} und a_{kl} (k, l = 1, 2, 3) reell, die Koeffizienten a_{4k} sind imaginär. Unter Verwendung der Hermitezität der γ-Matrizen erhalten wir daher aus der Gleichung (63.16)

$$(\mathbf{S}^{-1}\gamma_4\mathbf{S})^\dagger = a_{44}\gamma_4 - \sum_{k=1}^{3} a_{4k}\gamma_k.$$

Die erhaltene Gleichung multiplizieren wir von rechts mit γ_4 und benutzen die Vertauschungsrelationen für die γ-Matrizen; so ergibt sich

$$(\mathbf{S}^{-1}\gamma_4\mathbf{S})^\dagger\gamma_4 = \mathbf{S}^\dagger\gamma_4(\mathbf{S}^\dagger)^{-1}\gamma_4 = \gamma_4\sum_\mu a_{4\mu}\gamma_\mu.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung kann man mit Hilfe von (63.16) umformen und erhält

$$\gamma_4\mathbf{S}^\dagger\gamma_4(\mathbf{S}^\dagger)^{-1}\gamma_4 = \mathbf{S}^{-1}\gamma_4\mathbf{S}.$$

Auf Grund von $\gamma_4 = \gamma_4^{-1}$ kann man dieser Gleichung auch die Gestalt

$$(\gamma_4\mathbf{S}^\dagger\gamma_4)\gamma_4(\gamma_4\mathbf{S}^\dagger\gamma_4)^{-1} = \mathbf{S}^{-1}\gamma_4\mathbf{S}$$

geben. Aus der letzten Gleichung folgt

$$\gamma_4\mathbf{S}^\dagger\gamma_4 = \lambda\mathbf{S}^{-1} \tag{63.16a}$$

mit $\lambda = 1, -1$.

Um festzustellen, wann $\lambda = 1$ und wann $\lambda = -1$ vorliegt, betrachten wir die Identität $\mathbf{S}^\dagger\mathbf{S} = \mathbf{S}^\dagger\gamma_4\gamma_4\mathbf{S}$. Die rechte Seite dieser Identität formen wir mit (63.16a) und (63.16) um, und es ergibt sich

$$\mathbf{S}^\dagger\mathbf{S} = \lambda\gamma_4\mathbf{S}^{-1}\gamma_4\mathbf{S} = \lambda\left(a_{44} + \sum_{k=1}^{3} a_{4k}\gamma_k\right).$$

Von beiden Seiten dieser Gleichung bilden wir die Spur, d. h., wir summieren die Diagonalelemente. Unter Verwendung von $\mathrm{Sp}(\gamma_4\gamma_k) = 0$ finden wir

$$\mathrm{Sp}(\mathbf{S}^\dagger\mathbf{S}) = \lambda a_{44}.$$

Jetzt folgt unmittelbar aus der Bedingung $\mathrm{Sp}(\mathbf{S}^\dagger\mathbf{S}) > 0$, daß für Transformationen, die das Vorzeichen der Zeit nicht umkehren ($a_{44} > 0$), $\lambda = 1$ gilt und für Transformationen mit Zeitumkehr ($a_{44} < 0$) $\lambda = -1$.

Es ist also

$$\gamma_4\mathbf{S}^\dagger\gamma_4 = \begin{cases} \mathbf{S}^{-1} & \text{für } a_{44} > 0, \\ -\mathbf{S}^{-1} & \text{für } a_{44} < 0. \end{cases} \tag{63.16b}$$

Wir bilden jetzt die zu (63.15) hermitesch adjungierte Gleichung

$$(\mathbf{\Psi}')^\dagger = \mathbf{\Psi}^\dagger\,\mathbf{S}^\dagger.$$

Die erhaltene Beziehung multiplizieren wir von rechts mit γ_4, verwenden die Definition (63.5) und bekommen

$$\bar{\mathbf{\Psi}}' = \bar{\mathbf{\Psi}}\gamma_4\mathbf{S}^\dagger\gamma_4.$$

Aus dieser Beziehung und aus (63.16b) erhalten wir sofort

$$\bar{\mathbf{\Psi}}' = \begin{cases} \bar{\mathbf{\Psi}}\mathbf{S}^{-1} & \text{für } a_{44} > 0; \\ -\bar{\mathbf{\Psi}}\mathbf{S}^{-1} & \text{für } a_{44} < 0. \end{cases} \tag{63.17a}$$

Die Transformationsmatrix $\mathbf{S}$ wirkt nur auf die Spinvariablen der Funktion $\mathbf{\Psi}$. Dafür gilt die Regel (63.15), die ausführlicher geschrieben so aussieht:

$$\mathbf{\Psi}'_\alpha(x') = \sum_\beta S_{\alpha\beta}\mathbf{\Psi}_\beta(x) = \sum_\beta S_{\alpha\beta}\mathbf{\Psi}(a^{-1}x'). \tag{63.15a}$$

Mit anderen Worten: Wenn man die Wellenfunktion $\mathbf{\Psi}$ in der Gestalt

$$\mathbf{\Psi} = \mathbf{u}f(\mathfrak{r}, t) \text{ schreibt,} \quad \text{wobei } \mathbf{u} = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{pmatrix}$$

eine von $\mathfrak{r}$ und t unabhängige Spinfunktion ist, dann wirkt die Transformationsmatrix $\mathbf{S}$ nur auf die Spinfunktion.

Das Transformationsgesetz für die Ortsfunktion bei Koordinatentransformationen ist in § 43 behandelt worden. Bei einer Drehung des Koordinatensystems um den Winkel φ um den Einheitsvektor $\mathfrak{n}$ wird zum Beispiel die Transformation der Ortsfunktion durch den Drehimpulsoperator $\mathfrak{L}$ bestimmt, der mit der Matrix $\mathbf{S}$ vertauschbar ist:

$$f'(\mathfrak{r}', t) = \exp\left\{\mathrm{i}\frac{\mathfrak{L}\mathfrak{n}\varphi}{\hbar}\right\} f(\mathfrak{r}', t).$$

Da auf der rechten und auf der linken Seite dieser Gleichung dieselben unabhängigen Veränderlichen stehen, kann man den Strich weglassen. Bei einer Drehung des Koordinatensystems transformiert sich also die gesamte Funktion $\mathbf{\Psi}$ nach dem Gesetz

$$\mathbf{\Psi}'(x_\mu) = \exp\left\{\mathrm{i}\frac{\mathfrak{L}\mathfrak{n}\varphi}{\hbar}\right\}\mathbf{S}(\varphi)\,\mathbf{\Psi}(x_\mu).$$

Die Matrix $\mathbf{S}(\varphi)$ wird später bestimmt (s. (63.20)).

Für jede beliebige orthogonale Transformation (63.8) kann man eine Matrix **S** für die Transformation des Spinanteils der Wellenfunktion der Dirac-Gleichung finden, die die Beziehungen (63.16) erfüllt. Die Existenz einer solchen Matrix folgt bereits aus der Tatsache, daß die vierreihigen Matrizen γ_μ eine irreduzible Gruppe bilden. Die Existenz der Matrix **S** kann auch direkt bewiesen werden, indem man diese Matrix für die räumlichen Spiegelungen, Drehungen und Translationen explizit berechnet; denn aus diesen elementaren Transformationen kann man eine beliebige andere endliche Transformation zusammensetzen.

Sehen wir uns zum Beispiel die Transformation an, die einer Raumspiegelung entspricht. Wir multiplizieren die Gleichung (63.16) von links mit **S** und bringen sie in die Form

$$\gamma_\mu \mathbf{S} = \sum a_{\mu\nu}^P \mathbf{S} \gamma_\nu .$$

Jetzt haben wir mit den Transformationskoeffizienten (63.9)

$$\gamma_1 \mathbf{S} = -\mathbf{S}\gamma_1, \quad \gamma_2 \mathbf{S} = -\mathbf{S}\gamma_2, \quad \gamma_3 \mathbf{S} = -\mathbf{S}\gamma_3, \quad \gamma_4 \mathbf{S} = \mathbf{S}\gamma_4 .$$

Die erhaltenen Beziehungen sind für $\mathbf{S} = \lambda\gamma_4$ erfüllt, wenn λ ein mit allen γ-Matrizen vertauschbarer Faktor vom Betrag 1 ist. Die explizite Gestalt dieses Faktors wird später bestimmt.

Wir wollen den Operator **S** für eine kontinuierliche Transformation der Raum-Zeit-Koordinaten bestimmen. Eine beliebige kontinuierliche Transformation ergibt sich durch wiederholte Anwendung infinitesimaler Transformationen. Es ist daher hinreichend, die Matrix **S** für infinitesimale Transformationen zu berechnen. Zu infinitesimalen orthogonalen Transformationen (63.8) gehört die Matrix

$$a_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} + \varepsilon_{\mu\nu}, \tag{63.18}$$

wobei $\varepsilon_{\mu\nu}$ ein infinitesimaler Tensor zweiter Stufe ist.

Damit bei einer Transformation (63.18) die Länge eines 4-Vektors erhalten bleibt, muß die Gleichung

$$\delta_{\mu\nu} = \sum_\lambda a_{\lambda\mu} a_{\lambda\nu} = \delta_{\mu\nu} + (\varepsilon_{\mu\nu} + \varepsilon_{\nu\mu}) + \cdots$$

erfüllt sein. Der infinitesimale Tensor zweiter Stufe in (63.18) muß also antisymmetrisch sein. Aus (63.11) folgt zum Beispiel, daß zu einer Lorentz-Transformation mit infinitesimalem $\chi = \mathrm{i}\dfrac{v}{c}$

$$\varepsilon_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\chi & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \chi = \mathrm{i}\frac{v}{c} \tag{63.11a}$$

gehört. Für eine Drehung um die z-Achse um den infinitesimalen Winkel $\delta\varphi$ ist nach (63.12)

$$\varepsilon_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 0 & \delta\varphi & 0 & 0 \\ -\delta\varphi & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{63.12a}$$

Für eine infinitesimale Transformation $x'_\mu = \sum_\nu (\delta_{\mu\nu} + \varepsilon_{\mu\nu})\, x_\nu$ wird sich die Matrix **S** nur um einen infinitesimalen Summanden von der Einheitsmatrix unterscheiden, der zu $\varepsilon_{\mu\nu}$ proportional ist:

$$\mathbf{S} = \mathbf{1} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \mathbf{C}^{\mu\nu} \varepsilon_{\mu\nu},$$

oder ausführlicher

$$S_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} C^{\mu\nu}_{\alpha\beta}\, \varepsilon_{\mu\nu}.$$

Man kann daher die Gleichung (63.15a) in der Form

$$\Psi'_\alpha(x) = \sum_\beta \left(\delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} C^{\mu\nu}_{\alpha\beta}\, \varepsilon_{\mu\nu}\right) \Psi_\beta(a^{-1}x)$$

schreiben. Zur Berechnung der Erzeugenden der Transformation $\frac{1}{2} C^{\mu\nu}_{\alpha\beta}$ kann man die Gleichung (63.16) verwenden, die unter der Bedingung (63.18) zu

$$\left(\mathbf{1} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda\nu} \mathbf{C}^{\lambda\nu} \varepsilon_{\lambda\nu}\right) \gamma_\mu \left(\mathbf{1} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda\nu} \mathbf{C}^{\lambda\nu} \varepsilon_{\lambda\nu}\right) = \gamma_\mu + \sum_\nu \varepsilon_{\mu\nu} \gamma_\nu$$

oder

$$\frac{1}{2} \sum_{\lambda\nu} (\gamma_\mu \mathbf{C}^{\lambda\nu} - \mathbf{C}^{\lambda\nu} \gamma_\mu)\, \varepsilon_{\mu\nu} = \sum_\nu \varepsilon_{\mu\nu} \gamma_\nu$$

wird. Durch die Umformung

$$\sum_\nu \varepsilon_{\mu\nu} \gamma_\nu = \sum_{\lambda\nu} \varepsilon_{\lambda\nu} \delta_{\lambda\mu} \gamma_\nu = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\nu} \varepsilon_{\lambda\nu} (\delta_{\lambda\mu} \gamma_\nu - \delta_{\nu\mu} \gamma_\lambda)$$

kann man die obige Gleichung in die Gestalt

$$\sum_{\lambda\nu} (\gamma_\mu \mathbf{C}^{\lambda\nu} - \mathbf{C}^{\lambda\nu} \gamma_\mu - \delta_{\lambda\mu} \gamma_\nu + \delta_{\nu\mu} \gamma_\lambda)\, \varepsilon_{\lambda\nu} = 0$$

bringen. Die letzte Gleichung ist für $C^{\lambda\nu} = \frac{1}{2} \gamma_\lambda \gamma_\nu$ erfüllt. Die Transformationsmatrix für die Diracschen Wellenfunktionen zu einer infinitesimalen Transformation der Raum-Zeit-Koordinaten wird also durch die Beziehung

$$\mathbf{S} = \mathbf{1} + \frac{1}{4} \sum_{\mu\nu} \varepsilon_{\mu\nu} \gamma_\mu \gamma_\nu \tag{63.19}$$

gegeben. Für räumliche Drehungen ist $\gamma_\mu \gamma_\nu = i\sigma_\lambda$, wenn μ, ν und λ die Werte 1, 2 und 3 und deren zyklische Vertauschungen annehmen. Speziell für eine Drehung um die Achse 3 um einen infinitesimalen Winkel $\delta\varphi$ wird $\varepsilon_{\mu\nu}$ durch die Matrix (63.12a) gegeben, und es ist $\gamma_1 \gamma_2 = i\sigma_3$; folglich haben wir

$$\mathbf{S}_3(\delta\varphi) = \left(\mathbf{1} + \frac{i}{2}\, \delta\varphi\, \sigma_3\right). \tag{63.19a}$$

Ersetzen wir in (63.19a) den Index 3 durch 1 und 2, so erhalten wir die Operatoren für die infinitesimalen Drehungen um die Achsen 1 und 2. Durch wiederholte Anwendung des Operators für eine infinitesimale Drehung um die Achse j ergibt sich der Operator für eine endliche Drehung um den Winkel

$$\mathbf{S}_j(\varphi) = \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{2}\,\boldsymbol{\sigma}_j\varphi\right). \tag{63.20}$$

$\frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$ ist der Drehimpulsoperator für ein Teilchen mit dem Spin 1/2. Unter Beachtung dessen kann man den Zusammenhang der Drehmatrix (63.20) mit den in § 43 eingeführten verallgemeinerten Kugelfunktionen $d^{1/2}_{mk}(\beta)$ finden, die die Transformation der Spinanteile $\chi_{\frac{1}{2}m}$ der Wellenfunktionen bei einer Drehung um den Winkel β um die y-Achse bestimmen. Nach (43.13) haben wir

$$d^{1/2}_{mk}(\beta) = D^{1/2}_{mk}(0, \beta, 0) = \left\langle \frac{1}{2}k \,\middle|\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\beta}{2}\sigma_y} \,\middle|\, \frac{1}{2}m \right\rangle$$

mit $k, m = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$.

Zur Berechnung der Matrixelemente führen wir die folgenden Umformungen durch:

$$\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{2}\,\sigma_y\beta\right) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{\mathrm{i}\beta}{2}\,\sigma_y\right)^n = \left\{1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\beta}{2}\right)^2 + \cdots\right\} +$$
$$+ \mathrm{i}\sigma_y\left\{\frac{\beta}{2} - \frac{1}{3!}\left(\frac{\beta}{2}\right)^3 + \right\} = \cos\frac{\beta}{2} + \mathrm{i}\sigma_y\sin\frac{\beta}{2}.$$

Mit dem expliziten Ausdruck für die Matrix $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}$ finden wir endgültig die Matrix

$$\mathbf{d}^{1/2}(\beta) = (d^{1/2}_{km}(\beta)) = \begin{pmatrix} \cos\frac{\beta}{2} & -\sin\frac{\beta}{2} \\ \sin\frac{\beta}{2} & \cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix}. \tag{63.20a}$$

Die Transformationsmatrix (63.20) hat die interessante Eigenschaft, bei einer ganzen Umdrehung ($\varphi = 2\pi$) nicht ihren ursprünglichen Wert wieder anzunehmen; sie wird dabei zu $-\mathbf{I}$:

$$\mathbf{S}_j(0) = \mathbf{I}, \quad \mathbf{S}_j(2\pi) = -\mathbf{I}.$$

Oben ist gezeigt worden, daß die Funktionen, die der Dirac-Gleichung genügen, bei einer Raumspiegelung ($\boldsymbol{P}$) mit der Matrix

$$\mathbf{S}_P = \lambda\gamma_4 \quad \text{mit} \quad |\lambda| = 1$$

transformiert werden. Eine doppelte Spiegelung kann man als identische Transformation und als Drehung um den Winkel 2π ansehen. Wie wir wissen, bewirkt die letztere einen Vorzeichenwechsel der Funktion. Einer doppelten Spiegelung kann also der Operator

$$\mathbf{S}_P^2 = \lambda^2\gamma_4^2 = \lambda^2 = \pm 1$$

entsprechen. Die Zahl λ kann demnach einen der vier Werte

$$\lambda = \mathrm{i}, \quad -\mathrm{i}, \quad 1, \quad -1$$

annehmen.

Die möglichen λ-Werte bestimmen sogenannte innere Eigenschaften der Teilchen (die innere Parität), die durch die Funktionen $\boldsymbol{\Psi}$ beschrieben werden. Man teilt dementsprechend die Funktionen $\boldsymbol{\Psi}$ (Spinorfelder) in vier Klassen ein; A, B, C und D mit $\lambda = \mathrm{i}, -\mathrm{i}, 1$ und -1, wodurch die Transformationseigenschaften der Wellenfunktionen bei einer Raumspiegelung festgelegt werden. Die Funktionen, die sich nach dem Gesetz $\boldsymbol{P\Psi} = \boldsymbol{\Psi}' = \mathrm{i}\gamma_4\boldsymbol{\Psi}$ transformieren, nennt man manchmal *polare Spinorfelder*, die übrigen *Pseudospinorfelder*. Gegenwärtig gibt es keine Möglichkeiten festzustellen, zu welcher Klasse die in der Natur beobachteten Spinorfelder gehören (s. § 68).

Mit Hilfe von (63.15), (63.16) und (63.17) kann man leicht die Transformationseigenschaften einiger aus den Diracschen Funktionen gebildeter bilinearer Ausdrücke erkennen. Zum Beispiel folgt aus (63.15) und (63.17), daß für orthogonale Transformationen

$$\overline{\boldsymbol{\Psi}}'\boldsymbol{\Psi}' = \overline{\boldsymbol{\Psi}}\mathbf{S}^{-1}\mathbf{S}\boldsymbol{\Psi} = \overline{\boldsymbol{\Psi}}\boldsymbol{\Psi}$$

gilt. Die Größe

$$\mathbf{C} = \overline{\boldsymbol{\Psi}}\boldsymbol{\Psi} = \boldsymbol{\Psi}^{\dagger}\gamma_4\boldsymbol{\Psi} \tag{63.21}$$

ist danach ein Skalar.

Aus den Gleichungen (63.7) und (63.7a) folgt, daß

$$V_\mu = \mathrm{i}\overline{\boldsymbol{\Psi}}\gamma_\mu\boldsymbol{\Psi} \tag{63.22}$$

ein 4-Vektor ist, d. h. eine Größe, deren vier Komponenten sich wie die Koordinaten x_μ transformieren. Davon kann man sich mit Hilfe von (63.15), (63.16) und (63.17) auch direkt überzeugen; denn es ist

$$\overline{\boldsymbol{\Psi}}'\gamma_\mu\boldsymbol{\Psi}' = \overline{\boldsymbol{\Psi}}\mathbf{S}^{-1}\gamma_\mu\mathbf{S}\boldsymbol{\Psi} = \sum a_{\mu\nu}\overline{\boldsymbol{\Psi}}\gamma_\nu\boldsymbol{\Psi}\,.$$

In der gleichen Weise kann man zeigen, daß sich die Größen $\overline{\boldsymbol{\Psi}}\gamma_\mu\gamma_\nu\boldsymbol{\Psi}$ wie die Produkte zweier Koordinaten transformieren, d. h. die Komponenten eines Tensors zweiter Stufe sind. Bekanntlich kann man einen beliebigen Tensor a_{ik} zweiter Stufe als Summe eines symmetrischen $\frac{1}{2}(a_{ik} + a_{ki})$ und eines antisymmetrischen Tensors $\frac{1}{2}(a_{ik} - a_{ki})$ darstellen. Mit (63.2) kann man leicht zeigen, daß sich der symmetrische Anteil des Tensors zweiter Stufe $\overline{\boldsymbol{\Psi}}\gamma_\mu\gamma_\nu\boldsymbol{\Psi}$ auf den Skalar

$$\frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\Psi}}(\gamma_\mu\gamma_\nu + \gamma_\nu\gamma_\mu)\,\boldsymbol{\Psi} = \overline{\boldsymbol{\Psi}}\boldsymbol{\Psi}\,\delta_{\mu\nu}$$

reduziert. Die Größe

$$T_{\mu\nu} = \frac{\mathrm{i}}{2}\overline{\boldsymbol{\Psi}}(\gamma_\mu\gamma_\nu - \gamma_\nu\gamma_\mu)\,\boldsymbol{\Psi} \tag{63.23}$$

ist ein antisymmetrischer Tensor zweiter Stufe (mit sechs unabhängigen Komponenten). Der Faktor i steht deshalb vor diesem Ausdruck, damit die räumlichen Komponenten des Tensors reell sind.

Die Größen $\overline{\Psi}\gamma_\mu\gamma_\nu\gamma_\lambda\Psi$ transformieren sich wie die Komponenten eines Tensors dritter Stufe. Die in zwei beliebigen Indizes symmetrischen Komponenten dieser Tensors reduzieren sich auf einen Tensor erster Stufe. Der bei Vertauschung zweier beliebiger Indizes antisymmetrische Tensor dritter Stufe reduziert sich auf einen axialen Vektor (vier Komponenten).

Häufig kommt das Produkt aller vier γ-Matrizen vor. Man führt daher eine besondere Bezeichnung dafür ein

$$\gamma_5 = \gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4. \tag{63.24}$$

Aus der Hermitezität der Matrizen $\gamma_\mu (\mu = 1, 2, 3, 4)$ und den Beziehungen (63.2) folgt, daß die Matrix γ_5 hermitesch ist

$$\gamma_5^\dagger = (\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4)^\dagger = \gamma_4\gamma_3\gamma_2\gamma_1 = \gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4 = \gamma_5.$$

Die Matrix γ_5 antikommutiert mit allen vier Matrizen γ_μ, d. h.

$$\gamma_5\gamma_\mu + \gamma_\mu\gamma_5 = 0, \quad \mu = 1, 2, 3, 4.$$

$\gamma_5^2 = 1$, wie man leicht nachprüft. In der speziellen Darstellung der Diracschen Matrizen (60.14) ist die Matrix

$$\gamma_5 = -\begin{pmatrix} 0 & \mathbf{I} \\ \mathbf{I} & 0 \end{pmatrix}. \tag{63.24a}$$

Bei orthogonalen Transformationen transformiert sich die Größe $\overline{\Psi}\gamma_5\Psi$ wie das Produkt der Koordinaten $x_1x_2x_3x_4$, d. h. wie das vierdimensionale Volumen. Diese Größe bleibt daher bei räumlichen Drehungen invariant und ändert bei einer Spiegelung der räumlichen Koordinaten ihr Vorzeichen, sie ist also ein Pseudoskalar. Auf Grund der Hermitezität der Matrizen γ_5 und γ_4 kann man zeigen, daß

$$P = \mathrm{i}\overline{\Psi}\gamma_5\Psi \tag{63.25}$$

eine hermitesche pseudoskalare Größe ist. Tatsächlich haben wir $(\mathrm{i}\overline{\Psi}\gamma_5\Psi)^\dagger = -\mathrm{i}\Psi^\dagger\gamma_5\gamma_4\Psi = \mathrm{i}\overline{\Psi}\gamma_5\Psi$. Die Größe P hat eine unabhängige Komponente.

Nach der Definition der Matrix γ_5 ist

$$\gamma_1\gamma_5 = \gamma_2\gamma_3\gamma_4, \quad \gamma_2\gamma_5 = -\gamma_1\gamma_3\gamma_4, \; \ldots .$$

Den antisymmetrischen Tensor dritter Stufe kann man deshalb in der Form

$$A_\mu = \mathrm{i}\overline{\Psi}\gamma_\mu\gamma_5\Psi \tag{63.26}$$

schreiben. Die oben eingeführten fünf Größen C, V_μ, $T_{\mu\nu}$, A_μ und P (s. (63.21), (63.22), (63.23), (63.25) und (63.26)) sind bereits alle möglichen bilinearen Kombinationen, die man aus den Wellenfunktionen $\overline{\Psi}$ und Ψ bilden kann. Jede andere bilineare Kombination aus diesen Funktionen kann durch diese Größen ausgedrückt werden, die 16 unabhängige Komponenten haben.

Bei vielen Anwendungen hat man Produkte von γ-Matrizen umzuformen. Diese Rechnungen sind leicht auszuführen, wenn man die Vertauschungsregel (63.2) für die γ-Matrizen heranzieht. Zum Beispiel sind

$$\left.\begin{aligned}
&\sum \gamma_\mu\gamma_\mu = 4,\\
&\sum \gamma_\mu\gamma_\nu\gamma_\mu = \sum \{(\gamma_\mu\gamma_\nu + \gamma_\nu\gamma_\mu)\,\gamma_\mu - \gamma_\nu\gamma_\mu\gamma_\mu\} = 2\gamma_\nu - 4\gamma_\nu = -2\gamma_\nu,\\
&\sum \gamma_\mu\gamma_\nu\gamma_\lambda\gamma_\mu = \sum \{(\gamma_\mu\gamma_\nu + \gamma_\nu\gamma_\mu)\,\gamma_\lambda\gamma_\mu - \gamma_\nu\gamma_\mu\gamma_\lambda\gamma_\mu\} =\\
&\qquad = 2(\sum \delta_{\mu\nu}\gamma_\lambda\gamma_\mu + \gamma_\nu\gamma_\lambda) = 2(\gamma_\lambda\gamma_\nu + \gamma_\nu\gamma_\lambda) = 4\delta_{\lambda\nu}.
\end{aligned}\right\} \tag{63.27}$$

Es sei ein Produkt von Matrizen gegeben, das zwei Matrizen mit gleichen Indizes enthält, über die zu summieren ist. Man bringt dieses Produkt mit Hilfe von (63.2) zunächst in eine Form, in der die Matrizen beide mit den gleichen Indizes nebeneinander stehen, und summiert dann nach den Regeln (63.27).

Aus der Definition der γ-Matrizen (63.1) folgt, daß ihre Spur gleich Null ist:

$$\mathrm{Sp}\,\gamma_\mu \equiv \sum_\nu (\gamma_\mu)_{\nu\nu} = 0, \quad \mu = 1, 2, 3, 4.$$

Auch die Spur der Matrix γ_5 ist Null. Die Spur eines Produktes aus einer ungeraden Anzahl von γ-Matrizen verschwindet (unabhängig davon, ob darin gleiche vorkommen oder nicht), d. h. $\mathrm{Sp}(\gamma_{\mu_1}\gamma_{\mu_2}\cdots\gamma_{\mu_n}) = 0$, wenn n eine ungerade Zahl ist. Bei der Berechnung der Spur eines Produktes aus einer geraden Anzahl von γ-Matrizen ist zu beachten, daß die Spur eines Produktes zweier Matrizen nicht von der Reihenfolge der Faktoren abhängt

$$\mathrm{Sp}(\mathbf{AB}) = \mathrm{Sp}\,(\mathbf{BA}).$$

Die Spur der vierdimensionalen Einheitsmatrix ist 4, d. h. $\mathrm{Sp}\,\mathbf{I} = 4$. Die Spur eines Produktes zweier γ-Matrizen wird ganz elementar berechnet:

$$\mathrm{Sp}(\gamma_\mu\gamma_\nu) = \mathrm{Sp}(\gamma_\nu\gamma_\mu) = \frac{1}{2}\,\mathrm{Sp}(\gamma_\nu\gamma_\mu + \gamma_\mu\gamma_\nu) = \delta_{\mu\nu}\mathrm{Sp}\,\mathbf{I} = 4\,\delta_{\mu\nu}.$$

Im allgemeinen Fall wird die Spur eines Produktes aus $2l$ γ-Matrizen durch die Linearkombination

$$\frac{1}{4}\,\mathrm{Sp}(\gamma_\mu\gamma_\nu\gamma_\lambda\gamma_\pi\cdots) = \sum(-1)^p\,\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\pi}\cdots \tag{63.28}$$

ausgedrückt; der Wert von p wird später bestimmt.

Jeder Summand auf der rechten Seite von (63.28) stellt l Produkte von $\delta_{\mu\nu}$-Symbolen dar; die Indizes dieser Symbole entsprechen einer möglichen Zerlegung aller Matrizen auf der linken Seite von (63.28) in Paare. Die Vorzeichen der einzelnen Summanden in dieser Summe kann man nach folgender Regel finden [24]. Wir ordnen jeder Matrix γ_μ einen Punkt auf einem Kreis mit dem Index μ zu. Die Punkte ordnen wir im Uhrzeigersinn in der Reihenfolge der Matrizen auf der linken Seite von (63.28). Jeder Summand in der Summe (63.28) entspricht dann einem möglichen Schema, die Punkte paarweise durch Geraden zu verbinden. Zu jeder Linie, die zwei Punkte μ und ν verbindet, gehört ein Faktor $\delta_{\mu\nu}$. Die Zahl p ist die Zahl der Schnittpunkte der Geraden. Das folgende Beispiel dient zur Illustration dieser Regel:

$$\frac{1}{4}\,\mathrm{Sp}(\gamma_\mu\gamma_\nu\gamma_\lambda\gamma_\pi) = \delta_{\mu\nu}\delta_{\pi\lambda} + \delta_{\mu\pi}\delta_{\nu\lambda} - \delta_{\mu\lambda}\delta_{\pi\nu}.$$

§ 64. Drehimpuls eines Elektrons in der Diracschen Theorie

Bei Studium eines freien Teilchens, das durch die Dirac-Gleichung beschrieben wird (s. § 61), ist gezeigt worden, daß der Zustand eines freien Teilchens mit einem bestimmten Impuls durch das Vorzeichen von ε/E und die Projektion des

Spinvektors charakterisiert werden kann. Der Spinoperator wird durch die Matrix

$$\mathbf{s}_3 = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}_3 \tag{64.1}$$

dargestellt. In Analogie zu (64.1) führen wir die beiden anderen Operatoren

$$\mathbf{s}_1 = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}_1, \quad \mathbf{s}_2 = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}_2$$

ein und fragen nach dem physikalischen Sinn des Operators

$$\mathfrak{s} = (\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \mathbf{s}_3).$$

Auf Grund der Eigenschaften der $\boldsymbol{\sigma}$-Matrizen (s. (60.16)) kann man die Vertauschungsregeln

$$[\mathbf{s}_j, \mathbf{s}_j] = 0, \quad [\mathbf{s}_j, \mathbf{s}_k] = \mathrm{i}\hbar \mathbf{s}_l \tag{64.2}$$

erhalten. Die Operatoren $\mathbf{s}_j$ genügen also analogen Vertauschungsregeln wie die Operatoren für die Projektionen des Drehimpulses $\boldsymbol{L}_j$ (7.13). Auf Grund dessen ist $\mathbf{s}$ der Operator für einen gewissen Drehimpuls. Dieser Drehimpuls ist der *innere Drehimpuls eines Teilchens oder der Spindrehimpuls.*

Die Definition des Spindrehimpulses kann man auch aus den in § 63 behandelten Transformationseigenschaften des Spinanteils der Wellenfunktionen der Dirac-Gleichung bei räumlichen Drehungen gewinnen. Nach (63.20) werden die Spinanteile der Wellenfunktionen bei einer Drehung des Koordinatensystems um den Winkel φ um die z-Achse (in Richtung von der x- zur y-Achse) mit der Transformationsmatrix (63.20) transformiert. Bei einer Drehung der Ortsvektoren für die Punkte eines Systems werden die Funktionen mit der Matrix

$$\mathbf{S}_z = \exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{2} \boldsymbol{\sigma}_z \varphi\right\}$$

transformiert. Der infinitesimale Drehoperator (s. § 19) für die Spinfunktionen wird demnach durch die Gleichung

$$\mathbf{I}_z = \left[\frac{\partial \mathbf{S}_z(\varphi)}{\partial \varphi}\right]_{\varphi=0} = -\frac{\mathrm{i}}{2} \boldsymbol{\sigma}_z$$

gegeben. Wir erinnern an den in § 19 behandelten Zusammenhang (19.12) zwischen dem Operator für die Drehimpulsprojektion und dem infinitesimalen Operator

$$\mathbf{I}_z = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar} \mathbf{L}_z$$

und überzeugen uns, daß $\frac{\hbar}{2} \sigma_z$ die Projektion eines Drehimpulses ist, der mit der Spinvariablen zusammenhängt. Das Quadrat des Spindrehimpulses ist eine Diagonalmatrix

$$\mathbf{s}^2 = \sum \mathbf{s}_j^2 = \frac{\hbar^2}{4} \sum \boldsymbol{\sigma}_j^2 = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Die Eigenwerte des Quadrates des Spindrehimpulses sind daher immer

$$s^2 = \frac{3}{4}\hbar^2.$$

Der Operator $\mathbf{s}_z$ ist mit $\mathbf{s}^2$ vertauschbar, und seine Eigenfunktionen

$$\mathbf{u}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{u}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

sind gleichzeitig Eigenfunktionen des Operators $\mathbf{s}^2$.

Die Projektion des Drehimpulses $\boldsymbol{L}_z$ kommutiert mit dem Hamilton-Operator für ein freies nichtrelativistisches Teilchen ohne Spin. Wir zeigen jetzt, daß dies nicht mehr für ein Teilchen mit dem Spin 1/2 der Fall ist, dessen Verhalten durch den Hamilton-Operator der Dirac-Gleichung beschrieben wird. Aus (61.2) und der Definition des Operators $\boldsymbol{L}_z$ folgt

$$[\mathbf{L}_z, \mathbf{H}_D] = c[\mathbf{L}_z, \vec{\alpha}\mathfrak{p}] = i\hbar c(\boldsymbol{\alpha}_x \boldsymbol{p}_y - \boldsymbol{\alpha}_y \boldsymbol{p}_x). \tag{64.3}$$

Die Projektion des Bahndrehimpulses $\boldsymbol{L}_z$ ist also kein Integral der freien Bewegung in der Diracschen Theorie. Es bleibt aber die Summe $\boldsymbol{L}_z + \mathbf{s}_z$ erhalten. Um die Vertauschungsregel für $\mathbf{s}_z$ und $\mathbf{H}_D$ zu berechnen, kann man die Vertauschungsregeln für die Operatoren $\boldsymbol{\sigma}_j$ und $\boldsymbol{\alpha}_i$ verwenden, die aus der Definition der Diracschen Matrizen (60.14) und den Gleichungen (60.16) folgen:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma}_z \boldsymbol{\alpha}_x &= -\boldsymbol{\alpha}_x \boldsymbol{\sigma}_z = i\boldsymbol{\alpha}_y, \\ \boldsymbol{\sigma}_z \boldsymbol{\alpha}_y &= -\boldsymbol{\alpha}_y \boldsymbol{\sigma}_z = -i\boldsymbol{\alpha}_x, \\ \boldsymbol{\sigma}_z \boldsymbol{\alpha}_z &= \boldsymbol{\alpha}_z \boldsymbol{\sigma}_z. \end{aligned}$$

Das Ergebnis ist

$$[\mathbf{s}_z, \mathbf{H}_D] = \frac{\hbar c}{2}[\boldsymbol{\sigma}_z, \vec{\alpha}\mathfrak{p}] = ic\hbar(\boldsymbol{\alpha}_y \boldsymbol{p}_x - \boldsymbol{\alpha}_x \boldsymbol{p}_y). \tag{64.4}$$

Aus (64.4) folgt, daß die Projektion $\mathbf{s}_z$ des Spinoperators im allgemeinen kein Integral der Bewegung ist. Nur in Zuständen mit einem bestimmten Impuls in z-Richtung, wenn $\vec{\alpha}\mathfrak{p} = \boldsymbol{\alpha}_z p$ ist, gilt für die Projektion des Spindrehimpulses $\mathbf{s}_z$ ein Erhaltungssatz (s. § 61).

Wir addieren (64.3) und (64.4) und haben

$$[(\mathbf{L}_z + \mathbf{s}_z), \mathbf{H}_D] = 0. \tag{64.5}$$

Im allgemeinen gilt also für die Summe der Projektionen des Bahn- und des Spindrehimpulses ein Erhaltungssatz. Diese Summe ist die Projektion des Gesamtdrehimpulses des Teilchens. Zu dieser Projektion gehört der Operator

$$\mathbf{J}_z = \mathbf{L}_z + \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}_z.$$

Ähnlich kann man zeigen, daß auch die beiden anderen Projektionen

$$\mathbf{J}_x = \mathbf{L}_x + \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}_x, \quad \mathbf{J}_y = \mathbf{L}_y + \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}_y$$

mit dem Operator $\mathbf{H}_D$ kommutieren. Aus den Operatoren $\boldsymbol{J}_x$, $\boldsymbol{J}_y$ und $\boldsymbol{J}_z$ kann man den Operator für den Gesamtdrehimpuls eines Teilchens mit dem Spin 1/2 bilden:

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{L} + \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}. \tag{64.6}$$

In Zuständen mit einem bestimmten Gesamtdrehimpuls $\mathfrak{J}$ werden die vollständigen Wellenfunktionen, die sowohl von den Orts- als auch von den Spinvariablen abhängen (von den Indizes der Spinfunktionen), mit Hilfe des Operators

$$\mathbf{S}(\varphi) = \exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left(\mathfrak{L} + \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}\right)\mathfrak{n}\varphi\right\} \tag{64.7}$$

transformiert, wenn das Koordinatensystem um den Winkel φ um den Einheitsvektor n gedreht wird.

Die Operatoren $\mathfrak{L}$ und $\vec{\sigma}$ wirken auf verschiedene Variable und kommutieren deshalb miteinander. Die Gleichung (64.6) ist im Sinne der Vektoraddition zweier Drehimpulse aufzufassen, für die die in § 41 aufgestellten Regeln gelten. Im Zusammenhang damit wird das Quadrat des Gesamtdrehimpulses

$$J^2 = \hbar^2 j(j+1) \quad \text{mit} \quad j = l \pm \frac{1}{2}. \tag{64.8}$$

Die Projektion des Gesamtdrehimpulses eines Teilchens ist

$$J_z = \hbar m \quad \text{mit} \quad m = m_l \pm \frac{1}{2}.$$

Wir führen neue Bezeichnungen für die in § 61 betrachteten zweikomponentigen Spinfunktionen (61.24) ein:

$$\chi_{1/2,\ 1/2} \equiv \mathbf{u}_1 = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}, \quad \chi_{1/2,\ -1/2} \equiv \mathbf{u}_2 = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}. \tag{64.9}$$

Jetzt haben wir

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{s}^2\chi_{1/2\ m_s} &= \hbar^2\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\chi_{1/2\ m_s}, \\ \mathbf{s}_z\chi_{1/2\ m_s} &= \hbar m_s\chi_{1/2\ m_s} \end{aligned}\right\} \tag{64.10}$$

mit

$$m_s = \frac{1}{2}, \ -\frac{1}{2}.$$

Man braucht die Spinfunktionen $\chi_{1/2 m_s}$ auch nicht als Matrizen (64.9) anzusehen, sondern kann sie als Funktionen einer Spinvariablen m_s auffassen, die nur die beiden Werte $\pm$ 1/2

annimmt, so daß

$$\chi_{1/2,\,1/2}\left(\frac{1}{2}\right) = 1, \quad \chi_{1/2,\,1/2}\left(-\frac{1}{2}\right) = 0,$$

$$\chi_{1/2,\,-1/2}\left(\frac{1}{2}\right) = 0, \quad \chi_{1/2,\,-1/2}\left(-\frac{1}{2}\right) = 1$$

sind. In diesem Falle drückt sich die Orthonormiertheit dieser Funktionen in der Gleichung

$$\sum_{m_s} \chi_{1/2 m_s''}(m_s)\, \chi_{1/2 m_s'}(m_s) = \delta_{m_s'' m_s'}$$

aus.

Nach der Regel für die Vektoraddition werden die Wellenfunktionen für Zustände mit einem Gesamtdrehimpuls, der nach (64.8) durch die Quantenzahl j bestimmt wird, und einer Projektion des Gesamtdrehimpulses, die durch die Quantenzahl m gegeben wird, folgendermaßen durch Kugelfunktionen und Spinfunktionen ausgedrückt:

$$\Phi_{l\,1/2\,jm}(\theta\varphi) = \sum_{m_s} \left(l, \frac{1}{2}, m - m_s, m_s | jm\right) Y_{l,\, m-m_s}(\theta\varphi)\, \chi_{1/2,\, m_s}. \tag{64.11}$$

Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten für $j = l \pm \frac{1}{2}$ und $m_s = \pm \frac{1}{2}$ werden dabei durch die folgenden Ausdrücke gegeben:

$$\left(l \frac{1}{2},\ m - \frac{1}{2},\ \frac{1}{2} \middle| l + \frac{1}{2},\ m\right) = \left(l \frac{1}{2},\ m + \frac{1}{2},\ -\frac{1}{2} \middle| l - \frac{1}{2},\ m\right) = \sqrt{\frac{l + m + \frac{1}{2}}{2l + 1}},$$

$$\left(l \frac{1}{2},\ m + \frac{1}{2},\ -\frac{1}{2} \middle| l + \frac{1}{2},\ m\right) = -\left(l \frac{1}{2},\ m - \frac{1}{2},\ \frac{1}{2} \middle| l - \frac{1}{2},\ m\right) = \sqrt{\frac{l - m + \frac{1}{2}}{2l + 1}}.$$

Die Wellenfunktionen (64.11) sind gleichzeitig die Eigenfunktionen der Quadrate des Gesamtdrehimpulses $\mathfrak{J}$, des Bahndrehimpulses $\mathfrak{L}$ und des Spindrehimpulses mit den Eigenwerten

$$\left.\begin{aligned} J^2 &= \hbar^2 j(j+1), \quad j = l \pm \frac{1}{2}, \\ L^2 &= \hbar^2 l(l+1), \\ s^2 &= \frac{3}{4}\hbar^2. \end{aligned}\right\} \tag{64.12}$$

Die Funktionen (64.11) hängen von den Winkeln θ und φ und von der Spinvariablen m_s ab; man bezeichnet sie als Kugelspinoren.

§ 65. Relativistische Korrekturen zur Bewegung eines Elektrons in einem elektromagnetischen Feld

Nach der allgemeinen Regel (§ 58) erhält man die Gleichung für ein Teilchen in einem elektromagnetischen Feld ($\mathfrak{A}$, A_0) aus der Gleichung für ein freies Teilchen, indem man

$$\mathfrak{p} \to \mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}, \quad \varepsilon \to \varepsilon - eA_0 \tag{65.1}$$

ersetzt. Für ein Elektron ist $e < 0$. Nehmen wir die Substitution (65.1) in den Gleichungen (61.8) vor, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} (\varepsilon - eA_0 - mc^2)\,\varphi &= c\vec{\sigma}\left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)\chi, \\ (\varepsilon - eA_0 + mc^2)\,\chi &= c\vec{\sigma}\left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)\varphi. \end{aligned}\right\} \tag{65.2}$$

Wir untersuchen dieses Gleichungssystem für nichtrelativistische Bewegungen in einem schwachen Feld, wenn die Ungleichungen

$$\varepsilon = E' + mc^2, \quad |E' - eA_0| \ll mc^2$$

erfüllt sind. Das Gleichungssystem (65.2) geht dann über in

$$\left.\begin{aligned} E'\varphi &= c\vec{\sigma}\left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)\chi + eA_0\varphi, \\ \chi &= \frac{c\vec{\sigma}\left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)}{E' + 2mc^2 - eA_0}\varphi \approx \frac{1}{2mc}\vec{\sigma}\left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)\varphi. \end{aligned}\right\} \tag{65.2a}$$

Mit Hilfe der zweiten Gleichung eliminieren wir χ aus der ersten und bekommen eine Gleichung, die nur die Spinfunktion φ enthält

$$E'\varphi = \left\{\frac{\left[\vec{\sigma}\left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)\right]^2}{2m} + eA_0\right\}\varphi. \tag{65.3}$$

Auf Grund der Identität (61.10) finden wir

$$\left[\vec{\sigma}\left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)\right]^2 = \left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 - \frac{e\hbar}{c}\vec{\sigma}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{A}.$$

Diesen Ausdruck verwenden wir in (65.3) und führen die magnetische Feldstärke $\mathfrak{H} = \mathrm{rot}\,\mathfrak{A}$ ein; es ergibt sich die nichtrelativistische Gleichung für ein Teilchen mit dem Spin 1/2 in einem elektromagnetischen Feld

$$E'\varphi = \left\{\frac{\left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2}{2m} + eA_0 - \frac{e\hbar}{2mc}(\vec{\sigma}\mathfrak{H})\right\}\varphi. \tag{65.4}$$

Die Gleichung (65.4) ist erstmalig (1927) von Pauli vorgeschlagen worden, sie wird daher als *Pauli-Gleichung* bezeichnet. Wir vergleichen diese Beziehung mit der nichtrelativistischen Gleichung (58.9) für ein Teilchen ohne Spin (unter der Bedingung $\varphi(\mathfrak{r}, t) = \varphi(\mathfrak{r})\, e^{-iEt/\hbar}$) und sehen, daß (65.4) im Hamilton-Operator den Zusatzterm

$$-(\vec{\mathfrak{u}}, \mathfrak{H}) = -\mu_0(\vec{\mathfrak{o}}\,\mathfrak{H}) \tag{65.5}$$

enthält, wobei $\mu_0 = e\hbar/2mc$ das *Bohrsche Magneton* ist.

Der Ausdruck (65.5) kann als Wechselwirkungsenergie des magnetischen Momentes des Teilchens mit dem Magnetfeld interpretiert werden. Dem magnetischen Moment des Teilchens entspricht der Operator

$$\vec{\mathfrak{u}} = \mu_0 \vec{\mathfrak{o}}. \tag{65.6}$$

Dieses magnetische Moment bezeichnet man als *magnetisches Moment des Spins* (oder kurz Spinmoment); denn es kommt nur bei Teilchen mit Spin vor. In der nichtrelativistischen Näherung enthält also der Hamilton-Operator der Dirac-Gleichung einen Term, der die inneren magnetischen Eigenschaften des Elektrons berücksichtigt. Die Größe dieses magnetischen Momentes und seine Eigenschaften werden durch die Dirac-Gleichung eindeutig bestimmt. Diese Folgerungen aus der Theorie stimmen ausgezeichnet mit dem Experiment für Elektronen überein und bestätigen, daß die Dirac-Gleichung zur Beschreibung der nichtrelativistischen Bewegung eines Elektrons verwendet werden kann.

Legen wir die z-Achse in die Richtung des Magnetfeldes, so ist die Projektion des Operators für das magnetische Moment des Elektronenspins

$$\mathfrak{u}_z = \frac{e\hbar}{2mc}\,\sigma_z.$$

Die Eigenwerte dieses Operators sind $\pm\frac{e\hbar}{2mc}$. Die Eigenwerte des Operators $s_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_z$ für die Projektion des inneren Drehimpulses sind $\pm\frac{\hbar}{2}$. Das Verhältnis des magnetischen Momentes des Spins zum Drehimpuls ist e/mc, d. h. doppelt so groß wie das entsprechende Verhältnis von magnetischem Moment zu Drehimpuls der Bahnbewegung.

Die Wechselwirkung eines elektromagnetischen Feldes mit einem Teilchen mit dem Spin 1/2 kann auch auf andere Art als durch die Substitution (65.1) eingeführt werden. Um den allgemeineren Fall zu behandeln, geht man zweckmäßig von der kovarianten Schreibweise der Dirac-Gleichung (63.3) aus. In diesem Falle erhält man die Bewegungsgleichung für ein Teilchen in dem elektromagnetischen Feld, das durch das vierdimensionale Potential

$$A_\mu = (\mathfrak{A}, iA_0), \quad \sum \frac{\partial A_\mu}{\partial x_\mu} = 0$$

beschrieben wird, indem man

$$p_\mu \to p_\mu - \frac{e}{c} A_\mu, \quad p_\mu = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu} \tag{65.7}$$

ersetzt. Die dabei entstehende Gleichung

$$\left[\sum \gamma_\mu \left(\boldsymbol{p}_\mu - \frac{e}{c} A_\mu\right) - \mathrm{i} mc\right] \boldsymbol{\Psi} = 0 \tag{65.8}$$

ist relativistisch invariant. Sie ist auch gegenüber einer Eichtransformation der Potentiale invariant

$$A_\mu = A'_\mu + \frac{\partial f}{\partial x_\mu}, \tag{65.9}$$

wenn f eine beliebige Funktion ist, die der Bedingung $\sum\limits_\mu' \frac{\partial^2 f}{\partial x_\mu^2} = 0$ genügt. Die Invarianz gegenüber der zuerst genannten Transformation folgt unmittelbar aus der kovarianten Schreibweise der Gleichung (65.8). Die Invarianz gegenüber Eichtransformationen (65.9) kann leicht festgestellt werden, wenn man gleichzeitig mit der Eichtransformation (65.9) in (65.8) die unitäre Transformation der Wellenfunktion

$$\boldsymbol{\Psi} = \boldsymbol{\Psi}' \exp\left(\frac{\mathrm{i} e}{\hbar c} f\right)$$

ausführt. Die Forderungen nach relativistischer Invarianz und Invarianz gegenüber Eichtransformationen (65.9) werden aber auch dann erfüllt, wenn die Gleichung (65.8) durch die Gleichung

$$\left[\sum \gamma_\mu \left(\boldsymbol{p}_\mu - \frac{e}{c} A_\mu\right) - \mathrm{i} mc\right] \boldsymbol{\Psi} = - \mathrm{i} g \frac{\mu_0}{2c} \sum \gamma_\mu \gamma_\nu F_{\nu\mu} \boldsymbol{\Psi} \tag{65.10}$$

mit

$$F_{\nu\mu} = \frac{\partial A_\mu}{\partial x_\nu} - \frac{\partial A_\nu}{\partial x_\mu} \tag{65.11}$$

ersetzt wird; g ist dabei ein dimensionsloser Parameter,

$$\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}.$$

Die Komponenten des elektrischen und des Magnetfeldes werden folgendermaßen durch die Komponenten des Tensors (65.11) ausgedrückt:

$$E_j = \mathrm{i} F_{j4}, \quad H_j = F_{k,l}.$$

Verwendet man diese Beziehungen und die Gleichungen

$$\mathrm{i}\sigma_j = \gamma_k \gamma_l, \quad \mathrm{i}\alpha_j = \gamma_k \gamma_4,$$

dann ergibt sich

$$\sum \gamma_\mu \gamma_\nu F_{\mu\nu} = 2\,\{\mathrm{i}(\vec{\sigma}\mathfrak{H}) - (\vec{\alpha}\mathfrak{E})\}.$$

Die Gleichung (65.10) kann jetzt in der Form

$$\left[\sum \gamma_\mu \left(\boldsymbol{p}_\mu - \frac{e}{c} A_\mu\right) - \mathrm{i} mc\right] \boldsymbol{\Psi} = g \frac{\mu_0}{c} \{(\vec{\sigma}\mathfrak{H}) + \mathrm{i}(\vec{\alpha}\mathfrak{E})\} \boldsymbol{\Psi} \tag{65.12}$$

geschrieben werden. Für Elektronen ergibt sich für $g = 0$ eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Für Nukleonen führt man Gleichungen mit $g \neq 0$ ein (s. § 67).

Zum Schluß dieses Paragraphen berechnen wir die elektrische Stromdichte für ein Teilchen mit dem Spin 1/2 in einem elektromagnetischen Feld. Nach (60.14) drücken wir die elektrische Stromdichte durch die zweikomponentigen Funktionen aus:

$$\mathfrak{j} = ce\Psi^\dagger\vec{\alpha}\Psi = ce(\varphi^\dagger\vec{\sigma}\chi + \chi^\dagger\vec{\sigma}\varphi).$$

In diesen Ausdruck setzen wir die Funktion χ aus (65.2a) ein und erhalten nach einfachen Umformungen in nichtrelativistischer Näherung

$$\mathfrak{j} = \frac{e\hbar}{2mi}\left[\varphi^\dagger\nabla\varphi - (\nabla\varphi^\dagger)\,\varphi\right] - \frac{e^2\mathfrak{A}}{mc}\varphi^\dagger\varphi + c[\nabla\times(\varphi^\dagger\vec{\mu}\varphi)], \tag{65.13}$$

wenn $\vec{\mu} = \frac{e\hbar}{2mc}\vec{\sigma}$ der Operator für das magnetische Spinmoment ist. (65.13) vergleichen wir mit dem entsprechenden Ausdruck für die Stromdichte eines Teilchens ohne Spin (58.6). Das magnetische Moment des Teilchenspins trägt zur elektrischen Stromdichte den Zusatzterm $c[\nabla\times(\varphi^\dagger\vec{\mu}\varphi)]$ bei.

§ 66. Spin-Bahn-Wechselwirkung

Wir wollen jetzt die Bewegung eines Teilchens mit dem Spin 1/2 in einem elektrostatischen Feld bis zu Gliedern der Größenordnung v^2/c^2 einschließlich behandeln. Dazu setzen wir in den Gleichungen (65.2) $\mathfrak{A} = 0$, $eA_0 = V(r)$ und erhalten (für $\varepsilon = E' + mc^2$) das Gleichungssystem

$$[E' - V(r)]\varphi = c\vec{\sigma}\mathfrak{p}\varphi, \tag{66.1}$$

$$[2mc^2 + E' - V(r)]\,\chi = c\vec{\sigma}\mathfrak{p}\varphi. \tag{66.2}$$

Aus der Gleichung (66.2) berechnen wir die Funktion χ und nehmen nur die ersten Potenzen des Verhältnisses $\frac{E' - V}{2mc^2}$ mit. Den Ausdruck

$$\chi = \left(1 - \frac{E' - V}{2mc^2}\right)\frac{\vec{\sigma}\mathfrak{p}}{2mc}\varphi$$

setzen wir in (66.1) ein und finden eine Gleichung, die nur die zweikomponentigen Funktionen enthält:

$$(E' - V)\,\varphi = \frac{\vec{\sigma}\mathfrak{p}}{2m}\left(1 - \frac{E' - V}{2mc^2}\right)\vec{\sigma}\mathfrak{p}\varphi. \tag{66.3}$$

Die rechte Seite von (66.3) formen wir mit Hilfe von (61.10) und der Gleichung

$$(\vec{\sigma}\mathfrak{p})\,f(r)\,(\vec{\sigma}\mathfrak{p}) = f(r)\,(\vec{\sigma}\mathfrak{p})\,(\vec{\sigma}\mathfrak{p}) - i\hbar(\vec{\sigma}\,\mathrm{grad}\,f)\,(\vec{\sigma}\mathfrak{p}) =$$
$$= f(r)\,\mathfrak{p}^2 - i\hbar\,\{(\mathrm{grad}\,f)\,\mathfrak{p} + i\vec{\sigma}[(\mathrm{grad}\,f)\times\mathfrak{p}]\}$$

um, so daß (66.3) die Form

$$E'\varphi = \boldsymbol{H}'\varphi \tag{66.4}$$

mit

$$\boldsymbol{H}' = \left(1 - \frac{E' - V}{2mc^2}\right)\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V + \frac{\hbar\vec{\sigma}}{4m^2c^2}\left[(\operatorname{grad} V) \times \mathfrak{p}\right] - \frac{\mathrm{i}\hbar}{4m^2c^2}(\operatorname{grad} V)\mathfrak{p} \tag{66.5}$$

erhält. Um alle Glieder der Größenordnung v^2/c^2 konsequent zu berücksichtigen, ist zu beachten, daß die Funktion φ nach (61.20) mit dieser Genauigkeit nach der Vorschrift

$$\int \varrho \, d\tau = \int \varphi^\dagger \left(1 + \frac{\boldsymbol{p}^2}{4m^2c^2}\right)\varphi \, d\tau = 1 \tag{66.6}$$

zu normieren ist.

Statt φ verwendet man besser eine andere Funktion:

$$\Psi = \boldsymbol{g}\varphi, \tag{66.7}$$

für die

$$\int \Psi^\dagger \Psi \, d\tau = \int \varphi^\dagger \boldsymbol{g}^\dagger \boldsymbol{g} \varphi \, d\tau = 1 \tag{66.8}$$

ist. Aus dem Vergleich von (66.8) mit (66.6) ergibt sich der Transformationsoperator (bis auf einen unwesentlichen Phasenfaktor) zu

$$\boldsymbol{g} = \left(1 + \frac{\boldsymbol{p}^2}{4m^2c^2}\right)^{1/2} \approx 1 + \frac{\boldsymbol{p}^2}{8m^2c^2}.$$

Die (nicht unitäre) Transformation der Funktionen (66.7) muß eine Transformation des Hamilton-Operators nach sich ziehen. Davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man die Gleichung (66.4) in der Gestalt

$$E'\boldsymbol{g}\varphi = (\boldsymbol{g}\boldsymbol{H}'\boldsymbol{g}^{-1})\,\boldsymbol{g}\varphi$$

schreibt. Der Hamilton-Operator der Gleichung

$$E'\Psi = \boldsymbol{H}\Psi \tag{66.9}$$

ist also bis zu Gliedern der Größenordnung v^2/c^2

$$\boldsymbol{H} = \left(1 + \frac{\boldsymbol{p}^2}{8m^2c^2}\right)\boldsymbol{H}'\left(1 - \frac{\boldsymbol{p}^2}{8m^2c^2}\right) = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V(r) - \\ - \frac{[E' - V(r)]^2}{2mc^2} + \frac{\hbar\vec{\sigma}}{4m^2c^2}\left[(\operatorname{grad} V) \times \mathfrak{p}\right] + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla^2 V(r). \tag{66.9a}$$

Bei der Berechnung von (66.9a) sind die folgenden Gleichungen benutzt worden:

$$\boldsymbol{p}^2 V(r) - V(r)\,\boldsymbol{p}^2 = -\hbar^2\nabla^2 V(r) - 2\mathrm{i}\hbar\,(\operatorname{grad} V)\,\mathfrak{p},$$

$$\left(1 - \frac{E' - V}{2mc^2}\right)\boldsymbol{p}^2 \approx \boldsymbol{p}^2 - \left(\frac{E' - V}{c}\right)^2.$$

Die ersten beiden Summanden in (66.9a) entsprechen dem nichtrelativistischen Hamilton-Operator. Die drei letzten Summanden enthalten die relativistischen

Korrekturen der Ordnung v^2/c^2. Das sieht man schnell ein, wenn man

$$\hbar \operatorname{grad} V \sim \frac{\hbar V}{a} \sim pV \quad \text{und} \quad \hbar^2 \nabla^2 V \sim \frac{\hbar^2 V}{a^2} \sim p^2 V$$

beachtet, worin a eine charakteristische Abmessung des Systems ist.

Die relativistische Korrektur zum Hamilton-Operator für die nichtrelativistische Bewegung eines Teilchens mit dem Spin 1/2 kann man also in der Form

$$\boldsymbol{W} = \boldsymbol{W}_1 + \boldsymbol{W}_2 + \boldsymbol{W}_3 \tag{66.10}$$

schreiben, wenn

$$\boldsymbol{W}_1 = + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V \tag{66.11}$$

die zuerst von Darwin [25] eingeführte Korrektur ist;

$$\boldsymbol{W}_2 = - \frac{[E' - V]^2}{2mc^2} \tag{66.12}$$

ist die Korrektur zum Operator für die kinetische Energie der Änderung der Teilchenmasse bei einer Geschwindigkeitsänderung. Schließlich ist

$$\boldsymbol{W}_3 = \frac{\hbar \vec{\sigma}}{4m^2c^2} [(\operatorname{grad} V) \times \mathfrak{p}] \tag{66.13}$$

eine Korrektur, die man als *Operator der Spin-Bahn-Wechselwirkung* bezeichnet.

Die Gestalt des Operators für die Spin-Bahn-Wechselwirkung kann aus allgemeinen Überlegungen gewonnen werden. Der Operator der Spin-Bahn-Wechselwirkung muß in der nichtrelativistischen Theorie gegenüber Drehungen und Raumspiegelungen eine skalare Größe sein, die die Operatoren für den Spin $\mathfrak{s}$, den Impuls $\mathfrak{p}$ und die skalare potentielle Energie enthält. Da $\mathfrak{p}$ ein polarer Vektor und $\mathfrak{s}$ ein axialer Vektor sind, ist der einzige mögliche Skalar

$$\boldsymbol{W}_3 = A \vec{\sigma} [(\operatorname{grad} V) \times \mathfrak{p}]$$

mit einer Konstanten A. Wie oben gezeigt worden ist, folgt aus der Diracschen Theorie $A = \hbar/4m^2c^2$.

Für ein kugelsymmetrisches Feld ist

$$\operatorname{grad} V = \frac{\mathfrak{r}}{r} \frac{\partial V}{\partial r}.$$

Diesen Ausdruck setzen wir in (66.13) ein und erhalten den Operator der Spin-Bahn-Wechselwirkung für ein Teilchen mit dem Spin 1/2 in einem Zentralfeld

$$\boldsymbol{W}_3 = (2m^2c^2r)^{-1} \frac{\partial V}{\partial r} (\mathfrak{s}\mathfrak{L}). \tag{66.14}$$

Darin sind $\mathfrak{L} = [\mathfrak{r} \times \mathfrak{p}]$ der Bahndrehimpulsoperator und $\mathfrak{s} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$ der Spinoperator. In s-Zuständen ist der Mittelwert von $\boldsymbol{W}_3$ Null.

Manchmal ist es bequem, das skalare Potential A_0 im Operator (66.13) direkt durch die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ auszudrücken; dann ist

$$\operatorname{grad} V = e \operatorname{grad} A_0 = -e\mathfrak{E}$$

und folglich

$$W_3 = -\frac{e\hbar\vec{\sigma}}{4m^2c^2}[\mathfrak{E} \times \mathfrak{p}]. \tag{66.15}$$

§ 67*. Bewegung eines Teilchens mit dem Spin 1/2 in einem äußeren Feld. Foldy-Wouthuysen-Darstellung

Durch Auszeichnung der Zeitableitung in (65.8) kann man diese Gleichung in Hamiltonscher Form schreiben:

$$i\hbar\frac{\partial\boldsymbol{\Psi}}{\partial t} = \mathbf{H}\boldsymbol{\Psi} \tag{67.1}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{H} &= \mathbf{H}_D - e[\vec{\alpha}\mathfrak{A}(\mathfrak{r}) - A_0(\mathfrak{r})], \\ \mathbf{H}_D &= c\vec{\alpha}\mathfrak{p} + mc^2\beta. \end{aligned}\right\} \tag{67.2}$$

In §62 haben wir festgestellt: Wenn kein äußeres Feld vorhanden ist ($\mathfrak{A}=A_0=0$), kann man durch Übergang zur Foldy-Wouthuysen-Darstellung die positiven Lösungen zum Ladungszustand e allein durch die zweikomponentigen Funktionen **w** ausdrücken. Ist ein äußeres Feld vorhanden, so entfällt diese Möglichkeit, weil der Operator **H** auch einen negativen Anteil enthält — neben den Lösungen vom Typ **w** sind immer auch Lösungen vom Typ **v** vorhanden. Infolgedessen ist eine konsequente Einteilchen-Beschreibung nicht mehr möglich (man muß die Beschreibung mit Hilfe eines Feldes einführen (s. § 145)). Für schwache Felder und bei kleinen Energien des Teilchens ist aber die Rolle des ungeraden Anteils im Operator (67.2) unbeträchtlich; denn es ist eine näherungsweise Einteilchen-Beschreibung möglich, bei der die relativistischen Effekte als Korrekturen berücksichtigt werden (s. §§ 65 und 66). In diesem Paragraphen werden wir zeigen, daß eine solche näherungsweise Beschreibung in der Foldy-Wouthuysen-Darstellung sehr einfach ist. Die Transformationsmatrix für den Übergang zur Foldy-Wouthuysen-Darstellung wird durch den Ausdruck (62.1) gegeben. Unter Verwendung von (62.4) erhalten wir für den Hamilton-Operator der Gleichung (67.1) in der Φ-Darstellung

$$i\hbar\frac{\partial\boldsymbol{\Phi}}{\partial t} = \mathbf{H}_\Phi\boldsymbol{\Phi} \tag{67.3}$$

mit

$$\mathbf{H}_\Phi = \beta E_p - e\{\vec{\alpha}_\Phi(\mathbf{U}\mathfrak{A}(\mathfrak{r})\,\mathbf{U}^\dagger) - \mathbf{U}A_0(\mathfrak{r})\,\mathbf{U}^\dagger\}. \tag{67.4}$$

Die Matrix $\vec{\alpha}_\Phi$ wird durch die Formel (62.9) definiert:

$$\vec{\alpha}_\Phi = \vec{\alpha} + \frac{c\beta\mathfrak{p}}{E_p} - \frac{c^2\mathfrak{p}(\vec{\alpha}\,\mathfrak{p})}{E_p(E_p + mc^2)}. \tag{67.5}$$

Durch Reihenentwicklung nach Potenzen von x kann man zeigen, daß für eine beliebige ganze rationale Funktion des Ortsoperators $\mathfrak{r} = i\hbar\nabla_\mathfrak{p}$ die Beziehung

$$\mathbf{U}(\mathfrak{p})\, f(\mathfrak{r})\, \mathbf{U}^\dagger(\mathfrak{p}) = f(\mathbf{U}\mathfrak{r}\mathbf{U}^\dagger) = f(\mathfrak{r}_\Phi)$$

gilt. Wir bekommen also

$$\mathbf{H}_\Phi = \beta E_p - e\{\vec{\alpha}_\Phi \mathfrak{A}(\mathfrak{r}_\Phi) - A_0(\mathfrak{r}_\Phi)\}. \tag{67.6}$$

Im folgenden interessieren wir uns nur für die Korrekturen zur nichtrelativistischen Näherung, deshalb ersetzen wir (67.6) durch den Näherungsausdruck

$$\mathbf{H}_\Phi \approx \beta E_p - e\left(\vec{\alpha} + \beta \frac{c\mathfrak{p}}{E_p}\right) \mathfrak{A}(\mathfrak{r} + \delta\mathfrak{r}) + eA_0(\mathfrak{r} + \delta\mathfrak{r}), \tag{67.7}$$

worin nach (62.16)

$$\delta\mathfrak{r} = \frac{i\hbar}{2mc}\left[\frac{i[\vec{\sigma} \times \mathfrak{p}]}{2mc} + \vec{\alpha}\beta\right] \tag{67.8}$$

ist. Durch das Weglassen der Lösungen zu den **v**-Zuständen berücksichtigen wir im Hamilton-Operator (67.7) nur den geraden Anteil. Wir wollen jetzt die explizite Form des geraden Anteils des Hamilton-Operators (67.7) für ein Magnetfeld und für ein elektrostatisches Feld untersuchen.

a) Homogenes Magnetfeld. In diesem Falle ist

$$\mathfrak{A}(\mathfrak{r}) = \frac{1}{2}[\mathfrak{H} \times \mathfrak{r}], \quad A_0 = 0. \tag{67.9}$$

Wir setzen (67.9) in (67.7) ein und verwenden (67.8) sowie die Gleichungen $[\vec{\alpha} \times \vec{\alpha}] = 2i\vec{\sigma}$ und $\mathfrak{L} = [i\hbar\nabla_\mathfrak{p} \times \mathfrak{p}]$. Auf diese Weise erhalten wir für den geraden Anteil des Hamilton-Operators in der Φ-Darstellung den folgenden Ausdruck

$$[\mathbf{H}_\Phi] \approx \beta\left[E_p - \frac{e}{2mc}\frac{mc^2}{E_p}(\mathfrak{H}\mathfrak{L}) - \frac{e\hbar}{2mc}(\mathfrak{H}\vec{\sigma})\right]. \tag{67.10}$$

Der zweite Summand in (67.10) entspricht der Wechselwirkungsenergie des Magnetfeldes mit dem magnetischen Moment, dessen Operator

$$\mathfrak{M} = \frac{e}{2mc}\left(\frac{mc^2}{E_p}\right)\mathfrak{L} \tag{67.11}$$

für $E_p \to mc^2$ den Operator für das magnetische Moment infolge der Bahnbewegung des Teilchens ergibt ($\mathfrak{L}$ ist der Operator für den Bahndrehimpuls). Der Operator (67.11) stimmt exakt mit dem Operator für die Bahnbewegung eines spinlosen Teilchens (59.14) überein.

Der dritte Summand in (67.10) ist der Operator für die Wechselwirkungsenergie des Magnetfeldes mit dem magnetischen Moment infolge des Spins

$$\vec{\mu} = \frac{e\hbar}{2mc}\vec{\sigma}.$$

In der Φ-Darstellung kann man die beiden Operatoren für die Wechselwirkung des Teilchens mit dem Magnetfeld in (67.10) einfach interpretieren. Dazu bringen wir diese Operatoren mit Hilfe von (62.18) und (62.19) in die Gestalt

$$-\frac{e}{mc}\frac{mc^2}{E_p}\beta(\mathfrak{H}\mathfrak{L}) = -\frac{e}{c}\mathfrak{H}\left[\mathfrak{r}\times\frac{d\mathfrak{r}}{dt}\right], \tag{67.12}$$

$$-\frac{e\hbar}{2mc}\mathfrak{H}\vec{\sigma} = -\frac{e}{c}\mathfrak{H}\left[\{\delta\mathfrak{r}\}\times\frac{d}{dt}\delta\mathfrak{r}\right]. \tag{67.13}$$

Der Wechselwirkungsoperator (67.12) wird demnach durch das Vektorprodukt des Operators (62.17) für den mittleren Ort des Teilchens — $\mathfrak{r}$ — mit dessen Zeitableitung bestimmt. Der Wechselwirkungsoperator (67.13) für das magnetische Moment infolge des Spins wird durch das Vektorprodukt aus dem ungeraden Anteil des Operators $\mathfrak{r}_\Phi$ (s. (62.15) und (62.16)) und dem ungeraden Operator $\frac{d}{dt}\delta\mathfrak{r}$ gegeben.

b) Elektrostatisches Feld. Jetzt sind $\mathfrak{A} = 0$ und $A_0(\mathfrak{r}) \neq 0$. Der Hamilton-Operator in der Φ-Darstellung hat daher die einfache Gestalt

$$\mathbf{H}_\Phi = \beta E_p + eA_0(\mathfrak{r}+\delta\mathfrak{r}). \tag{67.14}$$

Den letzten Summanden entwickeln wir in eine Reihe

$$A_0(\mathfrak{r}+\delta\mathfrak{r}) = A_0(\mathfrak{r}) + (\delta\mathfrak{r}\nabla_\mathfrak{r})A_0(\mathfrak{r}) + \frac{1}{2}(\delta\mathfrak{r}\nabla_\mathfrak{r})^2 A_0(\mathfrak{r}) + \cdots.$$

Uns interessiert nur der gerade Anteil dieses Operators bis zu Gliedern von der Größenordnung v^2/c^2:

$$[A_0(\mathfrak{r}+\delta\mathfrak{r})] = A_0(\mathfrak{r}) + ([\delta\mathfrak{r}]\,\nabla_\mathfrak{r})A_0(\mathfrak{r}) + \frac{1}{2}(\{\delta\mathfrak{r}\}\,\nabla_\mathfrak{r})^2 A_0(\mathfrak{r}).$$

Mit (62.16) bekommen wir

$$[A_0(\mathfrak{r}+\delta\mathfrak{r})] = A_0(\mathfrak{r}) - \frac{\hbar[\sigma\times\mathfrak{p}]\,(\nabla A_0(\mathfrak{r}))}{(2mc)^2} - \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla^2 A_0(\mathfrak{r}).$$

Bis zu Gliedern der Größenordnung v^2/c^2 einschließlich wird also der gerade Anteil des Operators (67.7)

$$[\mathbf{H}_\Phi] = \beta\left(mc^2 + \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2}\right) + eA_0(\mathfrak{r}) + \\ + \frac{e\hbar}{(2mc)^2}\vec{\sigma}[(\mathrm{grad}\,A_0)\times\mathfrak{p}] - \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla^2 A_0(\mathfrak{r}).$$

Wir haben demnach für die zweikomponentige Funktion $\mathbf{w}$ mit $eA_0(\mathfrak{r}) = V(\mathfrak{r})$ die Gleichung (den konstanten Summanden mc^2 lassen wir weg)

$$i\hbar\frac{\partial\mathbf{w}}{\partial t} = \left\{\frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2} + V(\mathfrak{r}) + \frac{\hbar\vec{\sigma}}{(2mc)^2}[(\mathrm{grad}\,V(\mathfrak{r}))\times\mathfrak{p}] - \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla^2 V(\mathfrak{r})\right\}\mathbf{w}. \tag{67.15}$$

Aus der Gleichung $E' - V(\mathfrak{r}) \approx p^2/2m$ folgt, daß der Hamilton-Operator der Gleichung (67.15) mit dem Hamilton-Operator (66.9a) übereinstimmt.

c) Ein Teilchen mit dem Spin 1/2 in einem äußeren Feld (allgemeiner Fall). Wir haben oben ein Teilchen mit dem Spin 1/2 in einem elektromagnetischen Feld behandelt. In diesem Falle wird die Wechselwirkung durch die elektrische Ladung e des Teilchens charakterisiert. Zwischen den Elementarteilchen gibt es aber auch Wechselwirkungen durch Kräfte, die nicht von der elektrischen Ladung abhängen; zum Beispiel die Kernkräfte zwischen den Nukleonen infolge der Wechselwirkung der Nukleonen mit dem Mesonenfeld oder die Wechselwirkungen der Nukleonen mit dem Elektronen-Neutrinofeld, die die Umwandlung von Nukleonen in Kernen hervorruft usw. Es ist also interessant, den allgemeineren Fall eines Teilchens in einem beliebigen äußeren Feld zu betrachten.

Im allgemeinsten Falle wird die Bewegung eines Teilchens mit dem Spin 1/2 in einem beliebigen äußeren Feld durch die Gleichung

$$(\mathrm{i} \sum \gamma_\mu \mathfrak{p}_\mu + mc)\, \Psi = \frac{1}{c} \sum_\alpha \mathbf{Q}_\alpha \Psi \tag{67.16}$$

beschrieben, wobei $\mathbf{Q}_\alpha$ die Operatoren für die verschiedenen möglichen Arten der Wechselwirkung des Teilchens mit dem äußeren Feld sind:

a) Für die Wechselwirkung mit einem äußeren skalaren Feld ist der Operator für die Wechselwirkungsenergie

$$\mathbf{Q}_s = V.$$

b) Für die Wechselwirkung mit einem äußeren Vektorfeld haben wir

$$\mathbf{Q}_v = \sum \gamma_\mu B_\mu, \quad B_\mu = (\mathfrak{B}, \mathrm{i}B_0)\,. \tag{67.17}$$

Ein Spezialfall von (67.17) ist die oben behandelte Wechselwirkung mit einem elektromagnetischen Feld, das durch die Potentiale

$$A_\mu = (\mathfrak{A}, \mathrm{i}A_0) \quad (\text{mit } B_\mu = \mathrm{i}eA_\mu)$$

gegeben wird.

c) Für die Wechselwirkung mit einem Tensorfeld ist

$$\mathbf{Q}_T = \sum \gamma_\mu \gamma_\nu C_{\mu\nu}.$$

Ein Spezialfall dieser Wechselwirkung ist die Wechselwirkung des magnetischen Momentes mit einem Feld (s. (65.10)); dann ist

$$C_{\mu\nu} = \frac{1}{2} g \mu_0 F_{\nu\mu}.$$

Wir wollen ein Teilchen betrachten, das gleichzeitig mit einem skalaren und einem Vektorfeld wechselwirkt. Wenn wir die Zeitableitung in (67.16) auszeichnen, können wir diese Gleichung in der Form

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left\{ c\vec{\alpha} \left(\mathfrak{p} - \frac{1}{c} \mathfrak{B}(\mathfrak{r}) \right) + \beta (mc^2 - V(\mathfrak{r})) + B_0(\mathfrak{r}) \right\} \Psi$$

schreiben. Durch Übergang zur Foldy-Wouthuysen-Darstellung erhalten wir den Hamilton-Operator

$$\mathbf{H}_\Phi = \beta E_p - \vec{\alpha}_\Phi \mathfrak{B}(\mathfrak{r}_\Phi) - \frac{\beta mc^2 - c\vec{\alpha}\mathfrak{p}}{E_p} V(\mathfrak{r}_\Phi) + B_0(\mathfrak{r}_\Phi). \tag{67.18}$$

In nichtrelativistischer Näherung kann man von (67.18) den Teil des Hamilton-Operators abtrennen, der der Spin-Bahn-Wechselwirkung entspricht:

$$\mathbf{W}_3 \approx \frac{\hbar}{(2mc)^2} \vec{\sigma}[(\text{grad } B_0) \times \mathfrak{p}] - \frac{\hbar\vec{\sigma}}{(2mc)^2} [(\text{grad } V) \times \mathfrak{p}]. \tag{67.19}$$

Die Dirac-Gleichung soll das Verhalten eines beliebigen „freien" Teilchens mit dem Spin 1/2 beschreiben. Der Begriff des „freien" Teilchens ist aber nur näherungsweise brauchbar. Jedes Teilchen befindet sich in Wechselwirkung mit dem „Vakuum", d. h. mit den virtuellen Feldern anderer Teilchen. Behandelt man die Wechselwirkung eines Teilchens mit einem äußeren Feld, speziell mit einem elektromagnetischen Feld, so muß man auch den Einfluß der virtuellen Felder berücksichtigen. Diese unvermeidlichen zusätzlichen Wechselwirkungen ergeben Korrekturterme in den Gleichungen für ein Teilchen in einem äußeren Feld. Für Elektronen sind diese Korrekturen klein. Die Quantenelektrodynamik ergibt [26], [27], daß diese Korrekturen teilweise berücksichtigt werden können, indem man das magnetische Moment und die elektrische Ladung des Elektrons effektiv abändert. Infolge der Wechselwirkung mit dem Vakuum erhält ein Elektron ein zusätzliches magnetisches Moment $\delta\mu = \frac{\alpha}{(2\pi)^3}\mu \left(\text{zusätzlich zu } \mu = \frac{e\hbar}{2mc}\right)$; α ist die Feinstrukturkonstante.

Offensichtlich haben auch die μ-Mesonen nur eine schwache Wechselwirkung mit dem Vakuum, so daß die Dirac-Gleichung mit relativ großer Genauigkeit zur Beschreibung der Wechselwirkungen der μ-Mesonen mit einem äußeren elektromagnetischen Feld verwendet werden kann.

Zu den Teilchen mit dem Spin 1/2 gehören auch die Nukleonen (Protonen und Neutronen). Für die Nukleonen spielt die Wechselwirkung mit dem virtuellen π-Mesonenfeld eine sehr wesentliche Rolle. Bei der Untersuchung von Nukleonen in einem äußeren Feld muß man daher unbedingt auch deren Wechselwirkung mit diesem Feld über das virtuelle Mesonenfeld beachten. Wäre eine solche Wechselwirkung nicht vorhanden, dann wäre das magnetische Moment des Protons gleich dem Kernmagneton $M_k = e\hbar/2Mc$ (M ist die Masse des Protons), und das magnetische Moment des Neutrons müßte Null sein. Tatsächlich ergeben aber die Experimente für das magnetische Moment des Protons $\mu_p \approx 2{,}79\ M_k$ und für das magnetische Moment des Neutrons $\mu_n = -1{,}91\ M_k$. Eine strenge Theorie, die den Einfluß des π-Mesonenfeldes auf die Wechselwirkung der Nukleonen mit einem Magnetfeld berücksichtigt, gibt es gegenwärtig noch nicht. Man ist daher gezwungen, diese Wechselwirkung phänomenologisch zu berücksichtigen, indem man die experimentellen Werte für die magnetischen Momente in die nichtrelativistische Pauli-Gleichung und in die Operatoren für die Spin-Bahn-Wechselwirkung der Nukleonen mit dem elektrischen Feld einführt.

In kleinen Abständen sind die Kernkräfte bedeutend größer als die elektromagnetischen. Im Operator für die Spin-Bahn-Wechselwirkung (67.19) wird also

der zweite Summand die Hauptrolle spielen, wenn V das skalare Kernfeld beschreibt, das auf das Nukleon wirkt. Dieses Feld wird durch die Kernkräfte zwischen den Nukleonen bestimmt. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung

$$\mathbf{W}_{kd} = -\frac{\hbar \vec{\mathfrak{s}}}{(2mc)^2}[(\operatorname{grad} V) \times \mathfrak{p}] \tag{67.20}$$

infolge des Kernfeldes V ist wesentlich für die Erklärung der Polarisation der Nukleonen bei der Streuung an Kernen. Auch das Energiespektrum der Nukleonen in Kernen hängt stark von der Spin-Bahn-Wechselwirkung (67.20) ab (s. § 94).

§ 68*. Ladungskonjugation. Teilchen und Antiteilchen

In § 59 ist die Ladungskonjugation für Teilchen mit dem Spin Null behandelt worden. Durch Ladungskonjugation ergaben sich aus den Lösungen $\mathbf{\Psi}$ für ein Teilchen mit der Ladung e die Lösungen $\mathbf{\Psi}_c$ für ein Teilchen mit der Ladung $-e$ in demselben Feld. Wir wollen jetzt die Ladungskonjugation für Teilchen mit dem Spin 1/2 definieren, d. h., wir wollen eine Transformation suchen, die eine Funktion $\mathbf{\Psi}$, welche der Gleichung (65.8) für ein Teilchen mit der Ladung e genügt, in eine neue Funktion $\mathbf{\Psi}_c$ überführt, die der Gleichung (65.8) mit entgegengesetztem Vorzeichen der elektrischen Ladung genügt.

Die Funktion $\mathbf{\Psi}$ erfülle die Gleichung (65.8). Die durch Ladungskonjugation aus $\mathbf{\Psi}$ entstehende Funktion muß dann definitionsgemäß die Relation

$$\left\{\sum_\mu \gamma_\mu \left(\boldsymbol{p}_\mu + \frac{e}{c} A_\mu\right) - \mathrm{i}mc\right\} \mathbf{\Psi}_c = 0 \tag{68.1}$$

befriedigen. Wir wollen die Transformation bestimmen, die die Funktion $\mathbf{\Psi}$ in die Funktion $\mathbf{\Psi}_c$ überführt. Dazu sehen wir uns die zu (65.8) konjugiert komplexe Gleichung an, in der wir vorläufig den Term mit $\mu = 4$ für sich schreiben:

$$\left\{-\gamma_4^* \left(\boldsymbol{p}_4 + \frac{e}{c} A_4\right) + \vec{\gamma}^* \left(\mathfrak{p} + \frac{e}{c} \mathfrak{A}\right) - \mathrm{i}mc\right\} \mathbf{\Psi}^* = 0. \tag{68.2}$$

Transformiert man in (68.2) die Funktion nach

$$\mathbf{\Psi}^* = \mathbf{C}\mathbf{\Psi}_c \quad \text{oder} \quad \mathbf{\Psi}_c = \mathbf{C}^{-1}\mathbf{\Psi}^* \tag{68.3}$$

mit der unitären symmetrischen Matrix $\mathbf{C}$, die die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \vec{\gamma} &= \mathbf{C}^{-1}\vec{\gamma}^*\mathbf{C}, \\ \gamma_4 &= -\mathbf{C}^{-1}\gamma_4^*\mathbf{C} \end{aligned}\right\} \tag{68.4}$$

erfüllt, dann geht Gleichung (68.2) in (68.1) über.

Symmetrie und Unitarität der Matrix $\mathbf{C}$ werden durch die Beziehungen

$$\mathbf{C}^\dagger = \mathbf{C}^* = \mathbf{C}^{-1} \tag{68.4a}$$

ausgedrückt.

Wir wollen jetzt die Transformationseigenschaften der durch Ladungskonjugation entstehenden Funktion Ψ_c bei einer Raumspiegelung untersuchen. Wie in § 63 gezeigt wurde, transformiert sich die Funktion Ψ bei einer Raumspiegelung nach dem Gesetz

$$\boldsymbol{P}\Psi = \lambda\gamma_4\Psi \quad \text{mit} \quad \lambda = \pm\,\mathrm{i},\ \pm 1.$$

Folglich ist $\boldsymbol{P}\Psi^* = \lambda^*\gamma_4^*\Psi^*$. Aus der entstehenden Gleichung und aus (68.3) finden wir

$$\boldsymbol{P}\Psi_c = \mathrm{C}^{-1}\boldsymbol{P}\Psi^* = \lambda^*\mathrm{C}^{-1}\gamma_4^*\Psi^*.$$

Ferner verwenden wir (68.4) und (68.3) und erhalten für den Spinanteil der Wellenfunktionen der verschiedenen Klassen bei einer Raumspiegelung das Transformationsgesetz

$$\boldsymbol{P}\Psi_c = -\lambda^*\gamma_4\mathrm{C}^{-1}\Psi^* = -\lambda^*\gamma_4\Psi_c.$$

Für $\lambda = \pm\,\mathrm{i}$ wird also der durch Ladungskonjugation entstehende Zustand Ψ_c genauso wie Ψ bei einer Raumspiegelung transformiert. Für $\lambda = \pm 1$ ist die Parität der Funktionen Ψ_c und Ψ bei räumlichen Spiegelungen entgegengesetzt.

Gegenwärtig ist es für Teilchen mit dem Spin 1/2 noch nicht gelungen festzustellen, welche dieser Möglichkeiten in der Natur realisiert ist. Bei starken und elektromagnetischen Wechselwirkungen, die gegenüber Raumspiegelungen invariant sind, werden diese Teilchen immer paarweise erzeugt und vernichtet, zum Beispiel Elektron und Positron, Proton und Antiproton usw. Deshalb ist bei solchen Prozessen nur die innere Parität des Produktes der Funktionen Ψ und Ψ_c wesentlich. Man kann aber leicht sehen, daß die innere Parität des Produktes der Funktionen Ψ und Ψ_c unabhängig vom Wert von λ immer negativ ist, wenn Ψ und Ψ_c zur gleichen Klasse von Spinorfeldern gehören und $|\lambda|^2 = 1$ ist. Tatsächlich ist $\boldsymbol{P}(\Psi\Psi_c) = (\lambda\gamma_4\Psi)(-\lambda^*\gamma_4\Psi_c) = -(\Psi\Psi_c)$. In diesem Sinne ist die innere Parität eines Fermions immer entgegengesetzt zur inneren Parität des Antifermions, d. h. des durch die Funktion Ψ_c beschriebenen Teilchens.

Bevor wir die Transformationen der bilinearen Kombinationen aus den Dirac-Funktionen bei Ladungskonjugation studieren können, müssen wir uns noch das Transformationsgesetz für die Funktionen $\overline{\Psi}$ (s. § 63) verschaffen. Wenn ein elektromagnetisches Feld vorhanden ist, erfüllt $\overline{\Psi}$ die Gleichung

$$\overline{\Psi}\left(\sum \gamma_\mu\left(\boldsymbol{p}_\mu - \frac{e}{c}A_\mu\right) + \mathrm{i}mc\right) = 0, \tag{68.5}$$

und die durch Ladungskonjugation entstehende Funktion $\overline{\Psi}_c$ muß die Gleichung

$$\overline{\Psi}_c\left\{\sum \gamma_\mu\left(\boldsymbol{p}_\mu + \frac{e}{c}A_\mu\right) + \mathrm{i}mc\right\} = 0 \tag{68.6}$$

erfüllen. Aus dem Vergleich von (68.5) mit der zu (68.6) konjugiert komplexen Gleichung finden wir

$$\overline{\Psi}_c = \overline{\Psi}^*\mathrm{C}. \tag{68.7}$$

Die zu (68.3) konjugiert komplexe Gleichung ist

$$\Psi = \mathrm{C}^*\Psi_c^*.$$

Beachten wir jetzt noch (68.4a), so erhalten wir

$$\Psi = \mathrm{C}^{-1}\Psi_c^*.$$

Die Ladungskonjugation (68.3) ist also in folgendem Sinne umkehrbar: Wenn die Funktion $\boldsymbol{\Psi}_c$ durch Ladungskonjugation aus $\boldsymbol{\Psi}$ entsteht, dann erhält man auch die Funktion $\boldsymbol{\Psi}$ durch Ladungskonjugation aus $\boldsymbol{\Psi}_c$.

Wählt man für die γ-Matrizen die Darstellung (63.1), d. h.

$$\boldsymbol{\gamma} = \mathrm{i}\begin{pmatrix} 0 & -\boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma_4 = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 \\ 0 & -\mathbf{I} \end{pmatrix},$$

dann stimmt die Matrix $\mathbf{C}$ für die Ladungskonjugation, die die Bedingungen (68.4) erfüllt, mit γ_2 überein:

$$\mathbf{C} = \gamma_2. \tag{68.8}$$

In diesem Falle bedeutet die Ladungskonjugation die Transformation

$$\boldsymbol{\Psi}_c = \gamma_2 \boldsymbol{\Psi}^*. \tag{68.3a}$$

Wir wollen jetzt die Beziehung zwischen den Strömen in Zuständen untersuchen, die durch Ladungskonjugation auseinander hervorgehen. Nach der Definition (63.7) ist

$$j_\mu = \mathrm{i}ec\overline{\boldsymbol{\Psi}}\gamma_\mu \boldsymbol{\Psi}.$$

Die Komponenten des vierdimensionalen Stromdichtevektors im ladungskonjugierten Zustand sind

$$(j_\mu)_c = \mathrm{i}ec\overline{\boldsymbol{\Psi}}_c \gamma_\mu \boldsymbol{\Psi}_c. \tag{68.9}$$

In (68.9) setzen wir die Ausdrücke (68.3) und (68.7) ein, verwenden (68.4) und bekommen

$$\mathfrak{j}_c = \mathrm{i}ec(\overline{\boldsymbol{\Psi}}\boldsymbol{\gamma}\boldsymbol{\Psi})^* = \mathrm{i}ec\overline{\boldsymbol{\Psi}}\boldsymbol{\gamma}\boldsymbol{\Psi},$$

$$(j_4)_c = -\,\mathrm{i}ec(\overline{\boldsymbol{\Psi}}\gamma_4\boldsymbol{\Psi})^* = -\,\mathrm{i}ec\overline{\boldsymbol{\Psi}}\gamma_4\boldsymbol{\Psi}.$$

Die elektrische Ladungsdichte in Zuständen, die durch Ladungskonjugation auseinander entstehen, unterscheiden sich also durch das Vorzeichen, die Stromdichten haben das gleiche Vorzeichen:

$$(j_4)_c = -j_4, \quad \mathfrak{j}_c = \mathfrak{j}. \tag{68.10}$$

Entspricht die Zeitabhängigkeit der Zustände $\boldsymbol{\Psi}_{(-)}$ (§ 61) den negativen Lösungen der zeitabhängigen Dirac-Gleichung

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \boldsymbol{\Psi}_{(-)}}{\partial t} = -E\boldsymbol{\Psi}_{(-)}, \quad E > 0, \tag{68.11}$$

dann entspricht die Zeitabhängigkeit der durch Ladungskonjugation entstehenden Zustände

$$\boldsymbol{\Psi}_c = \mathbf{C}^{-1}\boldsymbol{\Psi}^*_{(-)} \tag{68.12}$$

den positiven Lösungen; das wollen wir jetzt zeigen.

Tatsächlich haben wir aus (68.12) und (68.11)

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \boldsymbol{\Psi}_c}{\partial t} = \mathbf{C}^{-1}\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \boldsymbol{\Psi}^*_{(-)}}{\partial t}\right) = -\,\mathbf{C}^{-1}\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \boldsymbol{\Psi}_{(-)}}{\partial t}\right)^* = E\mathbf{C}^{-1}\boldsymbol{\Psi}^*_{(-)} = E\boldsymbol{\Psi}_c.$$

Drückt man die Funktion Ψ durch die zweikomponentigen Funktionen $\begin{pmatrix}\varphi\\ \chi\end{pmatrix}$ aus, dann wird der durch Ladungskonjugation erzeugte Zustand durch die Funktion

$$\Psi_c = \begin{pmatrix}\varphi_c\\ \chi_c\end{pmatrix}$$

mit

$$\varphi_c = -\mathrm{i}\sigma_2\chi^*, \quad \chi_c = \mathrm{i}\sigma_2\varphi^* \tag{68.13}$$

dargestellt.

Die Untersuchung ladungskonjugierter Zustände wird bei einer speziellen Wahl der Diracschen γ-Matrizen besonders einfach. Um das einzusehen, bringen wir die Gleichung (65.8) in die Gestalt

$$\left[\hbar \sum \gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} + mc\right] \Psi = \mathrm{i}\frac{e}{c} \sum \gamma_\mu A_\mu \Psi. \tag{68.14}$$

Wir wählen die Diracschen Matrizen so, daß die Matrix γ_4 imaginär ist:

$$\gamma_1 = \begin{pmatrix}0 & \sigma_1\\ \sigma_1 & 0\end{pmatrix}, \quad \gamma_2 = \begin{pmatrix}\mathrm{I} & 0\\ 0 & -\mathrm{I}\end{pmatrix}, \quad \gamma_3 = \begin{pmatrix}0 & \sigma_3\\ \sigma_3 & 0\end{pmatrix}, \quad \gamma_4 = \begin{pmatrix}0 & \sigma_2\\ \sigma_2 & 0\end{pmatrix}. \tag{68.15}$$

Diese Wahl der γ-Matrizen heißt *Majorana-Darstellung*; die Größen $\gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu}$ und $\gamma_\mu A_\mu$ sind dabei reell. Durch Vergleich von (68.14) mit der konjugiert komplexen Gleichung

$$\left[\hbar \sum \gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} + mc\right] \Psi^* = -\mathrm{i}\frac{e}{c} \sum \gamma_\mu A_\mu \Psi^* \tag{68.16}$$

stellen wir fest, daß Ψ^* den durch Ladungskonjugation entstehenden Zustand beschreibt, d. h.

$$\Psi_c = \Psi^*.$$

In der Majorana-Darstellung der γ-Matrizen ist also die Einheitsmatrix die Matrix $\mathbf{C}$ für die Ladungskonjugation.

Beschreibt die Funktion Ψ den Zustand eines Teilchens mit der Ladung e, dann beschreibt die durch Ladungskonjugation entstehende Funktion Ψ_c den Zustand eines Teilchens mit derselben Masse und demselben Spin, aber mit dem anderen Vorzeichen der Ladung $(-e)$ und dem anderen Vorzeichen des magnetischen Momentes und des Impulses. Bedeutet zum Beispiel Ψ den Zustand eines Elektrons ($e < 0$), so stellt Ψ_c den Zustand eines Positrons ($-e > 0$) dar. In der heutigen Physik bezeichnet man das Elektron als Teilchen und das Positron als *Antiteilchen.* Die Ladungskonjugation bedeutet also den Übergang von Teilchen zu Antiteilchen. Diese Bezeichnungsweise wird auch für beliebige andere Teilchenpaare verwendet, deren Wellenfunktionen durch Ladungskonjugation auseinander hervorgehen.

Wie schon in den vorangegangenen Paragraphen mehrfach bemerkt worden ist, ist die Vorstellung eines einzelnen Teilchens in der relativistischen Quantenmechanik nur beim Studium eines freien Teilchens möglich. Ist ein äußeres Feld vorhanden, dann treten neben den Funktionen **w** in der Φ-Darstellung auch die Funktionen **v** auf (der Hamilton-Operator $\boldsymbol{H}_\Phi$ enthält einen ungeraden Anteil, wenn ein äußeres Feld vorhanden ist). Diese Erscheinung ist ein Ausdruck für die Paarerzeugung von Teilchen (Teilchen und Antiteilchen). Wegen des Erhaltungssatzes für die elektrische Ladung können neue Teilchen nur paarweise erzeugt werden. In Wirklichkeit ist die Paarerzeugung von Teilchen nur dann möglich, wenn die Energie der äußeren Wechselwirkung (zum Beispiel die Energie des Photons) größer als die doppelte Ruhenergie (mc^2) eines Teilchens ist. Reicht die Energie zur Paarerzeugung nicht aus, dann kann man die auftretenden Zustände als Zustände mit virtuellen Teilchenpaaren ansehen. In diesem Falle spricht man von einer *Polarisation des Vakuums*. Die theoretische Erklärung der Polarisation des Vakuums und der Paarerzeugung von Teilchen (und deren Vernichtung) kann nur auf Grund einer Theorie erfolgen, die zur Beschreibung von Prozessen mit veränderlicher Teilchenzahl geeignet ist (s. §§ 145, 146).

In seiner ursprünglichen Theorie hat Dirac die negativen Lösungen der relativistischen Gleichung für ein Teilchen als Lösungen zu negativer Energie angesehen. Die physikalische Interpretation solcher Zustände stößt auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Ein Teilchen mit negativer Energie muß eine negative Masse haben; es muß gegen die Kraftrichtung beschleunigt werden. Die Zustände mit betragsmäßig sehr großer negativer Energie würden sich so bemerkbar machen, daß ein Teilchen durch Übergang in immer niedrigere Zustände beliebig große Energien erhalten könnte. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, hat Dirac 1930 folgendes vorgeschlagen: Der leere Raum — das Vakuum — ist ein Raum, in dem alle Zustände mit negativer Energie (es gibt unendlich viele solche Zustände) mit Elektronen besetzt sind, die Zustände mit positiver Energie sind unbesetzt. In jedem Punkte dieses „leeren" Raumes gibt es unendlich viele Elektronen mit negativer Energie, die einen eigenartigen „Untergrund" bilden. Von diesem Untergrund aus hat man alle physikalischen Größen zu zählen. Jede Abweichung der Elektronenzahl von der normalen — „Untergrund-" — Zahl bedeutet, daß Teilchen mit elektrischer Ladung und mit einer Masse vorhanden sind, die ein elektrisches bzw. ein Gravitationsfeld erzeugen. Ist ein Elektron mit positiver Energie vorhanden, so kann es nicht in Zustände mit negativer Energie übergehen, weil diese alle besetzt sind (s. Pauli-Prinzip in § 87). Einem unbesetzten Zustand im „Untergrund" — einem „Loch im Untergrund" — soll ein Teilchen mit positiver Masse und positiver Ladung entsprechen. Diese Teilchen waren 1930 unbekannt. Dirac versuchte daher, die „Löcher" mit den Protonen zu identifizieren. 1932 wurden die Positronen entdeckt — Teilchen mit der Masse des Elektrons und positiver Ladung. Durch die Entdeckung der Positronen nahm das Interesse an der Diracschen „Löchertheorie" zu. Viele Eigenschaften der Positronen wurden durch die „Löchertheorie" gut beschrieben. Es wurde festgestellt, daß ein Positron immer zusammen mit einem Elektron entsteht. Dabei wird eine Energie von mehr als $2mc^2$ absorbiert. Die „Löchertheorie" erklärt diese Erscheinung ganz einfach. Zur Bildung eines Positrons muß man ein Elektron aus einem Zustand negativer Energie $\left(-c\sqrt{p^2+m^2c^2}\right)$ in einen Zustand positiver Energie $\left(c\sqrt{p^2+m^2c^2}\right)$ überführen; dazu wird eine Energie von

mehr als $2mc^2$ benötigt.[1]) Beim Übergang eines Elektrons aus einem Zustand negativer Energie in einen Zustand positiver Energie wird im Untergrund der negativen Energie ein „Loch" — ein Positron — gebildet; das Elektron mit positiver Energie selbst ist ein gewöhnliches Elektron. Der umgekehrte Vorgang — die Vernichtung (Zerstrahlung) eines Elektrons und eines Positrons — entspricht dem Übergang eines Elektrons in einen unbesetzten Zustand (Auffüllen eines Loches) unter Freisetzung der entsprechenden Energie als Photon. Die glänzende qualitative und (in erster Näherung) quantitative Übereinstimmung von Experiment und Diracscher Positronentheorie deutete darauf hin, daß diese Theorie die Wirklichkeit bis zu einem gewissen Grade gut widerspiegelt. Durch die Diracsche Theorie wurde zum erstenmal die Frage nach den physikalischen Eigenschaften des Vakuums als Quelle für Elektronen und Positronen aufgeworfen. Es entstand die Vorstellung von einer möglichen elektrischen Polarisation des Vakuums. Die Diracsche Theorie war aber mit einer Reihe prinzipieller Mängel behaftet. Obwohl diese Theorie die Paarerzeugung als Übergang eines Elektrons von einem Zustand in einen anderen ansieht, muß man zur Beschreibung des Experimentes gleichzeitig unendlich viele Elektronen in Zuständen mit negativer Energie einführen. Um die Vorstellung eines unveränderlichen Teilchens, das aus einem Zustand in einen anderen übergeht, künstlich aufrechtzuerhalten, mußten die physikalisch sinnlosen Zustände negativer Energie und der unbeobachtbare „Untergrund" mit unendlich großer Elektronendichte eingeführt werden. Diese Schwierigkeiten der Diracschen Einteilchen-Theorie sind von der heutigen Quantenfeldtheorie überwunden worden, in der man mit den Methoden der zweiten Quantisierung Systeme mit beliebiger, veränderlicher Teilchenzahl behandeln kann. Diese Theorie erklärt die Naturerscheinungen vollständiger. Mit den Grundlagen dieser Theorie werden wir uns in Kapitel XV vertraut machen.

§ 69. Dirac-Gleichung für Teilchen mit der Ruhmasse Null. Das Neutrino

1934 ist von Fermi die Theorie des β-Zerfalls unter der Voraussetzung entwickelt worden, daß bei diesem Prozeß neutrale Teilchen mit der Ruhmasse Null freigesetzt werden. Aus dem Drehimpulserhaltungssatz für den β-Zerfall ergab sich, daß diese Teilchen den Spin 1/2 haben müssen. Die Erfolge der Theorie des β-Zerfalls, die experimentellen Untersuchungen des Rückstoßes der Kerne beim β-Zerfall und Versuche mit direkter Einwirkung dieser Teilchen auf Nukleonen bestätigten, daß ein solches Teilchen — das Neutrino — tatsächlich existiert. In diesem Zusammenhang ist es interessant, die Dirac-Gleichung für Teilchen mit der Ruhmasse Null zu studieren.

---

[1]) Ein freies Elektron kann ein Photon weder absorbieren noch emittieren, weil bei solchen Prozessen nicht gleichzeitig der Energie- und der Impulssatz erfüllt sind. Zum Beispiel werden bei einer Photonenenergie, die nur wenig größer als $2mc^2$ ist, ein Elektron und ein Positron mit kleinen kinetischen Energien gebildet. Um aber den Impulssatz zu erfüllen, muß der Gesamtimpuls der gebildeten Teilchen $\sim 2mc$ sein. Die Absorption oder Emission eines Photons durch ein Elektron ist nur in einem elektrostatischen Kernfeld möglich, das die Impulsdifferenz und einen sehr kleinen Teil der Energie aufnimmt (wegen der großen Masse).

Wir setzen in (61.8) die Teilchenmasse gleich Null und erhalten die beiden Gleichungen

$$\varphi = (\boldsymbol{\sigma}\mathfrak{n})\,\chi, \quad \chi = (\boldsymbol{\sigma}\mathfrak{n})\,\varphi, \tag{69.1}$$

$\mathfrak{n} = c\mathfrak{p}/\varepsilon$ ist dabei der Einheitsvektor in Richtung des Impulses für die positiven Lösungen mit $\varepsilon = E = cp$ und entgegengesetzt zum Impuls für die negativen Lösungen mit $\varepsilon = -cp$. Die vollständige Wellenfunktion wird in der üblichen Weise durch die zweikomponentigen Funktionen φ und χ ausgedrückt:

$$\boldsymbol{\Psi} = \begin{pmatrix}\varphi\\ \chi\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\varphi\\ (\boldsymbol{\sigma}\mathfrak{n})\,\varphi\end{pmatrix}. \tag{69.2}$$

Aus (69.2) und (69.1) folgt, daß die beiden Komponenten dieser Funktion ihre Plätze vertauschen, wenn man den Pseudoskalar $\boldsymbol{\sigma}\mathfrak{n}$ auf die Wellenfunktion (69.2) anwendet:

$$(\boldsymbol{\sigma}\mathfrak{n})\,\boldsymbol{\Psi} = \begin{pmatrix}\chi\\ \varphi\end{pmatrix}. \tag{69.3}$$

Für Teilchen mit der Ruhmasse Null ist also die Anwendung des Operators $(\boldsymbol{\sigma}\mathfrak{n})$ auf die Wellenfunktion (69.2) der Multiplikation mit der Matrix

$$(\boldsymbol{\sigma}\mathfrak{n}) = \begin{pmatrix}0 & \mathbf{I}\\ \mathbf{I} & 0\end{pmatrix} = -\gamma_5 \tag{69.3a}$$

äquivalent, wenn γ_5 durch den Ausdruck (63.24a) gegeben wird. Statt der Funktionen φ und χ kann man die beiden Linearkombinationen

$$\boldsymbol{\Phi} = \frac{1}{2}(\varphi + \chi) = \frac{1}{2}(1 + \boldsymbol{\sigma}\mathfrak{n})\,\varphi, \tag{69.4}$$

$$\mathbf{F} = \frac{1}{2}(\varphi - \chi) = \frac{1}{2}(1 - \boldsymbol{\sigma}\mathfrak{n})\,\varphi \tag{69.5}$$

einführen. Wir addieren und subtrahieren die Gleichungen (69.1) und sehen, daß die Funktionen $\boldsymbol{\Phi}$ und $\mathbf{F}$ die Gleichungen

$$\boldsymbol{\sigma}\mathfrak{n}\boldsymbol{\Phi} = \boldsymbol{\Phi} \quad \text{und} \quad \boldsymbol{\sigma}\mathfrak{n}\mathbf{F} = -\mathbf{F}$$

erfüllen. Die Funktionen $\boldsymbol{\Phi}$ und $\mathbf{F}$, die nur zwei Komponenten haben, sind also die beiden Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{\sigma}\mathfrak{n}$ für die Projektion des Spins auf die Bewegungsrichtung. Die beiden Eigenwerte $+1$ und -1 dieses Operators (oder des äquivalenten Operators $-\gamma_5$) heißen *Spiralität des Teilchens.* Die Spiralität (englisch: helicity) bezeichnet man mit dem Buchstaben h ($h = \pm 1$).

Die Operatoren $\boldsymbol{\sigma}\mathfrak{n}$ und $-\gamma_5$ wirken in gleicher Weise auf die Wellenfunktion. Wir können ihre Eigenfunktionen daher in der Form

$$\boldsymbol{\Phi} = \frac{1}{2}(1 - \gamma_5)\,\boldsymbol{\Psi}, \quad \mathbf{F} = \frac{1}{2}(1 + \gamma_5)\,\boldsymbol{\Psi}$$

schreiben. Aus diesen Ausdrücken ist zu entnehmen, daß die vierkomponentigen Funktionen durch Multiplikation mit $1 \pm \gamma_5$ in zweikomponentige Funktionen überführt werden.

In Zuständen mit bestimmter Spiralität gehört zu jedem Impulswert nur ein Spinzustand. Für positive Spiralität sind Impuls und Spin parallel (für Zustände mit $\varepsilon = cp$). Für negative Spiralität sind sie antiparallel. Bildlich gesprochen bedeutet positive Spiralität eine Rechtsschraube (bei einer Schraube sind Drehung und Bewegungsrichtung miteinander verknüpft). Negative Spiralität entspricht einer Linksschraube. Diese Zustände können nur bei Teilchen mit der Ruhmasse Null realisiert sein, die sich immer mit Lichtgeschwindigkeit bewegen. Ist die Ruhmasse eines Teilchens von Null verschieden, dann kann man immer zu einem Koordinatensystem übergehen, in dem das Teilchen ruht. In diesem System wäre der Impuls Null, und der Zusammenhang zwischen Spin und Impuls wäre verletzt. Longitudinale Polarisation (im Sinne der Richtung des Spins), die eindeutig mit der Bewegungsrichtung verknüpft ist, ist also nur für $m = 0$ möglich. Ende 1956 haben Salam [28], Landau [29], Lee und Yang [30] auf der Grundlage des zweikomponentigen Modells mit bestimmter Spiralität eine Theorie für das Neutrino entwickelt. Diese Theorie baut auf der Voraussetzung auf, daß die Eigenschaften des Neutrinos nur durch eine der Funktionen (69.4) oder (69.5) beschrieben werden.

Das Neutrino ist ein Teilchen ohne elektrische Ladung, deshalb steht es in keiner Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld. Aber auch für solche Teilchen erlaubt die Dirac-Gleichung zwei Arten von Zuständen: positive und negative, die man als „ladungskonjugierte Zustände" ansehen kann. Besser muß man in diesem Falle von Zuständen für Teilchen und Antiteilchen sprechen. Wird das Teilchen durch $\boldsymbol{\Psi}$ beschrieben, dann muß das Antiteilchen durch die Funktion (s. § 68)

$$\boldsymbol{\Psi}_c = \boldsymbol{C}^{-1}\boldsymbol{\Psi}^* \tag{69.6}$$

mit $\mathbf{C}^{-1} = \gamma_2$ dargestellt werden, wenn für die γ-Matrizen die Darstellung (63.1) verwendet wird.

Die verschiedenen Eigenschaften von Teilchen und Antiteilchen äußern sich bei den Wechselwirkungen mit anderen Teilchen. Diese Wechselwirkungen werden durch Größen charakterisiert, die dieselbe Rolle wie die elektrische Ladung bei Wechselwirkungen mit dem elektromagnetischen Feld spielen. Falls Teilchen und Antiteilchen identisch sind, d. h. $\boldsymbol{\Psi} = \boldsymbol{\Psi}_c$, nennt man das Teilchen *elektrisch-neutral.* Die Theorie der elektrisch neutralen Teilchen ist von Majorana behandelt worden [31] (s. a. [32]), der von der Voraussetzung ausging, daß Neutrino und Antineutrino gleichartige Teilchen sind.

Heute hat man festgestellt, daß Neutrino und Antineutrino verschiedene Teilchen sind. Ein Neutrino wird beim Positronenzerfall des Protons frei, ein Antineutrino beim Elektronenzerfall des Neutrons. Neutrino und Antineutrino unterscheiden sich durch die Spiralität. Die Experimente von Goldhaber, Grodzins und Sunyar [33] haben gezeigt, daß beim Neutrino der Spin entgegengesetzt zum Impuls orientiert ist, d. h., das Neutrino hat negative (oder Links-) Spiralität. Das Antineutrino muß dann positive (oder Rechts-) Spiralität haben.

Zweikomponentige Neutrinos sind gegen Raumspiegelung nicht invariant, weil der Impuls dabei sein Vorzeichen ändert, der Drehimpuls (Spin) aber unverändert bleibt. Bei einer Raumspiegelung geht eine Rechtsschraube in eine Linksschraube über, das Antineutrino muß in ein Neutrino übergehen und umgekehrt. Nur bei gleichzeitiger Ausführung einer Raumspiegelung und der Ladungskonjugation bleibt das Neutrino unverändert.

Das Produkt aus Raumspiegelung und Ladungskonjugation ist in den Arbeiten von Landau als *kombinierte Inversion* bezeichnet worden. Das Neutrino ist gegenüber der kombinierten Inversion invariant. Alle Erscheinungen, in denen Neutrinos vorkommen, sind invariant gegenüber der kombinierten Inversion, aber nicht invariant gegenüber Raumspiegelung und Ladungskonjugation einzeln. Bei diesen Erscheinungen wird deshalb die *Paritätserhaltung* verletzt, die eine Folge der Invarianz gegenüber Raumspiegelungen ist. Die Paritätserhaltung wird auch bei einigen anderen Erscheinungen verletzt, die mit schwachen Wechselwirkungen zusammenhängen (Zerfälle der Mesonen und Hyperonen).

Zum Schluß dieses Paragraphen wollen wir noch bemerken, daß der Begriff der Spiralität als Eigenwert des Operators $\vec{\sigma}_p = \vec{\sigma}\vec{\mathfrak{p}}/p$, d. h. der Projektion der Matrix $\vec{\sigma}$ auf die Impulsrichtung, auch für Teilchen mit einer Ruhmasse verschieden von Null brauchbar ist. Für freie Teilchen kommutiert der Operator $\vec{\sigma}_p$ mit dem Hamilton-Operator $\boldsymbol{H}_D$, daher ist die Spiralität h ein Integral der freien Bewegung. Die Operatoren $\vec{\sigma}_p$ und γ_5 hängen aber in komplizierterer Weise zusammen.

Durch Multiplikation der Gleichung $\gamma_5 = -\boldsymbol{\alpha}_z\vec{\sigma}_z$ mit $\vec{\sigma}_z$ bekommen wir $\vec{\sigma}_z\gamma_5 = -\boldsymbol{\alpha}_z$ oder $\vec{\sigma}\,\mathfrak{p}\gamma_5 = -\vec{\alpha}\,\mathfrak{p}$.

Diesen Wert setzen wir in $\boldsymbol{H}_D$ (61.2) ein und finden für Zustände zum Eigenwert ε des Operators $\boldsymbol{H}_D$

$$\gamma_5 = -\frac{(\varepsilon - mc^2\beta)(\vec{\sigma}\mathfrak{p})}{cp^2}. \tag{69.7}$$

Für $m = 0$ ist $\varepsilon\mathfrak{p}/cp^2 = \mathfrak{n}$ mit $\varepsilon = \pm cp$. Demzufolge geht (69.7) in (69.3a) über. Für $m \neq 0$ ist $\varepsilon = \pm c\sqrt{p^2 + m^2c^2}$, deshalb ist der Projektionsoperator für die Spiralität $h = 1$

$$\frac{1}{2}(1 \pm \gamma_5) = \frac{1}{2}\left(1 \mp \frac{\varepsilon - mc^2\beta}{cp}\right).$$

Für die Spiralität $h = -1$ ist der Projektionsoperator

$$\frac{1}{2}(1 \pm \gamma_5) = \frac{1}{2}\left(1 \mp \frac{\varepsilon - mc^2\beta}{cp}\right).$$

§ 70. Das Wasserstoffatom unter Berücksichtigung des Elektronenspins

In §§ 38 und 39 haben wir die Bewegung eines Elektrons im Coulomb-Feld eines Kerns behandelt, ohne den Spin des Elektrons zu berücksichtigen. Wir wollen diese Bewegung jetzt mit Hilfe der Dirac-Gleichung untersuchen und die relativistischen Korrekturen bis zur Ordnung $(v/c)^2$ mitnehmen. Aus dem Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit den Lösungen der §§ 38 und 39 können wir die Rolle des Elektronenspins im Wasserstoffatom abschätzen.

Für die stationären Zustände eines Elektrons im Coulomb-Feld eines Kerns mit der potentiellen Energie $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$ (die Ausdehnung des Kerns vernachlässigen wir) gilt die Gleichung

$$(\boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{W}_1 + \boldsymbol{W}_2 + \boldsymbol{W}_3)\,\Psi = E\Psi \tag{70.1}$$

mit

$$\boldsymbol{H}_0 = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}\,; \tag{70.2}$$

$\boldsymbol{W}_1$, $\boldsymbol{W}_2$ und $\boldsymbol{W}_3$ sind die relativistischen Korrekturen zum Hamilton-Operator (70.2) für die nichtrelativistische Bewegung, die wir in § 66 behandelt haben:

$$\boldsymbol{W}_1 = + \frac{\hbar^2 \nabla^2 V}{8m^2c^2} = \frac{\pi Z e^2 \hbar^2}{2m^2c^2}\,\delta(r), \tag{70.3}$$

$$\boldsymbol{W}_2 = - \frac{\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)^2}{2mc^2}, \tag{70.4}$$

$$\boldsymbol{W}_3 = (2m^2c^2r)^{-1}\frac{\partial V}{\partial r}(\mathfrak{s}\mathfrak{L}) = Ze^2(2m^2c^2r^3)^{-1}(\mathfrak{s}\mathfrak{L}). \tag{70.5}$$

Die Gleichung (70.1) ist in § 66 unter der Voraussetzung $E + \frac{Ze^2}{r} \ll 2mc^2$ abgeleitet worden. Für $r < \frac{Ze^2}{2mc^2} \approx 1{,}4\,Z \cdot 10^{-13}$ cm darf man sie daher nicht verwenden. Für die näherungsweise Abschätzung der Korrekturterme $\boldsymbol{W}_i$ in der Gleichung (70.1), die wir in diesem Paragraphen vornehmen wollen, spielen kleine r-Werte eine sehr geringe Rolle trotz der Singularitäten für $r = 0$ in (70.3) und (70.5).

Um die Lösung der Gleichung (70.1) zu vereinfachen, führen wir den Operator für den Gesamtdrehimpuls des Elektrons ein:

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{L} + \mathfrak{s}.$$

Das Skalarprodukt $\mathfrak{s}\mathfrak{L}$ kann man nun in (70.5) durch die Quadrate der Drehimpulsoperatoren ausdrücken

$$2\,\mathfrak{s}\mathfrak{L} = \boldsymbol{J}^2 - \boldsymbol{L}^2 - \boldsymbol{s}^2. \tag{70.6}$$

Mit (70.6) und durch Einführung von Kugelkoordinaten bringen wir (70.2) und (70.5) in die Gestalt

$$\boldsymbol{H}_0 = - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\boldsymbol{L}^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r}, \tag{70.7}$$

$$\boldsymbol{W}_3 = \frac{Ze^2}{4m^2c^2r^3}(\boldsymbol{J}^2 - \boldsymbol{L}^2 - \boldsymbol{s}^2). \tag{70.8}$$

Anhand von (70.7) und (70.8) kann man sich leicht davon überzeugen, daß der vollständige Hamilton-Operator (70.1) mit den Operatoren $\boldsymbol{L}^2$, $\boldsymbol{s}^2$ und $\boldsymbol{J}^2$ vertauschbar ist. Es gibt daher stationäre Zustände, in denen die drei zu diesen Operatoren gehörigen Größen alle bestimmte Werte haben. Die Abhängigkeit der Wellenfunktionen für diese Zustände von den Winkeln und den Spinvariablen wird durch die Funktionen (64.11) gegeben; die Drehimpulsoperatoren kann man

durch die Eigenwerte (64.12) ersetzen. Die Gleichung für den Radialanteil der Wellenfunktion für die stationären Zustände ist

$$\left\{E + \frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] + \frac{Ze^2}{r}\right\}\varphi_{nlj}(r) = [\boldsymbol{W}_1 + \boldsymbol{W}_2 + \boldsymbol{W}_3]\,\varphi_{nlj}(r), \quad (70.9)$$

$\boldsymbol{W}_1$ und $\boldsymbol{W}_2$ werden durch (70.3) bzw. (70.4) gegeben,

$$\boldsymbol{W}_3 = \frac{Ze^2\hbar^2}{4m^2c^2r^3}\left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}\right]. \quad (70.10)$$

Die Operatoren $\boldsymbol{W}_i$ sind von der Größenordnung $(v/c)^2$, so daß man die Gleichung (70.9) nach der Methode der sukzessiven Approximation lösen kann. In nullter Näherung haben wir die Gleichung

$$\left\{E_n + \frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] + \frac{Ze^2}{r}\right\}\varphi_{nl}(r) = 0, \quad (70.11)$$

die genau mit der nichtrelativistischen Gleichung für das Wasserstoffatom ohne Berücksichtigung des Spins übereinstimmt. Aus § 38 wissen wir, daß zu jedem Energiewert

$$E_n = -\frac{Z^2me^4}{2\hbar^2n^2}, \quad n = 1, 2, \ldots,$$

n Radialfunktionen $\varphi_{nl}(r)$ gehören, die sich durch die Werte der Quantenzahl $l = 0, 1, 2 \ldots, n-1$ unterscheiden. Wir verwenden diese Funktionen und ersetzen in $\boldsymbol{W}_2$ die Energie E durch den Wert E_n in nullter Näherung. Die Korrektur zur Energie E_n wird dann in erster Näherung durch die Formel

$$\Delta E_{nj} = E_{nj} - E_n = \int_0^\infty \varphi_{nl}^2(\boldsymbol{W}_1 + \boldsymbol{W}_2 + \boldsymbol{W}_3)\, r^2\,\mathrm{d}r \quad (70.12)$$

gegeben. Bei der Berechnung von (70.12) benutzt man zweckmäßig die atomaren Maßeinheiten. Wir führen die Feinstrukturkonstante

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad (70.13)$$

und $E_n = -\dfrac{Z^2}{2n^2}$ ein und schreiben (70.12) als Summe dreier Terme:

$$\langle nl|\boldsymbol{W}_1|nl\rangle = \frac{Z\pi\alpha^2}{2}\int \varphi_{nl}^2\delta(\varrho)\,\varrho^2\,\mathrm{d}\varrho = \frac{Z\alpha^2\,\varphi_{nl}^2(0)}{8} = \begin{cases} 0, & \text{für } l \neq 0, \\ \dfrac{\alpha^2 Z^4}{2n^3}, & \text{für } l = 0. \end{cases}$$

$$\langle nl|\boldsymbol{W}_2|nl\rangle = -\frac{\alpha^2}{2}\int \varphi_{nl}^2\left(E_n + \frac{Z}{\varrho}\right)^2\varrho^2\,\mathrm{d}\varrho = \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3}\left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l+\frac{1}{2}}\right),$$

$$\langle nl|\boldsymbol{W}_3|nl\rangle = \frac{Z\alpha^2}{4}\left[j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}\right]\int \varphi_{nl}^2 \frac{1}{r^3} r^2 \mathrm{d}r =$$

$$= \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3(2l+1)}\begin{cases}(l+1)^{-1} & \text{für} \quad j = l+\dfrac{1}{2},\\ -l^{-1} & \text{für} \quad j = l-\dfrac{1}{2}.\end{cases}$$

Zur Berechnung dieser Matrixelemente sind die folgenden Ausdrücke für die Integrale über die Produkte von ϱ^{-k} mit den Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms verwendet worden:

$$\int \varphi_{nl}^2 \frac{1}{\varrho}\varrho^2 \mathrm{d}\varrho = \frac{Z}{n^2}, \quad \int \varphi_{nl}^2 \frac{1}{\varrho^2}\varrho^2 \mathrm{d}\varrho = \frac{Z^2}{n^3\left(l+\dfrac{1}{2}\right)},$$

$$\int \varphi_{nl}^2 \frac{1}{\varrho^3}\varrho^2 \mathrm{d}\varrho = \frac{Z^3}{n^3(l+1)\left(l+\dfrac{1}{2}\right)l} \quad \text{und} \quad \varphi_{nl}^2(0) = \frac{4Z^3}{n^3}\delta_{l0}.$$

Die erhaltenen Ausdrücke für die Matrixelemente setzen wir in (70.12) ein und finden die endgültige Formel für die Korrektur der Energiezustände des Wasserstoffatoms infolge der relativistischen Effekte für ein Teilchen mit dem Spin 1/2 (in atomaren Maßeinheiten):

$$\Delta E_{nj} = -\frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3}\left(\frac{1}{j+\dfrac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right). \tag{70.14}$$

Formel (70.14) besagt: Die relativistischen Effekte der Ordnung $(v/c)^2$ heben die n^2-fache Entartung der Niveaus auf, die sich nach der nichtrelativistischen Schrödinger-Theorie für ein Teilchen ohne Spin ergibt. Außer von der Hauptquantenzahl n hängen die Energieniveaus jetzt auch von der Quantenzahl $j = 1/2$, $3/2, \ldots$ ab, die den Gesamtdrehimpuls des Elektrons im Atom angibt. Die Energie hängt nur von der Quantenzahl j, aber nicht von l ab. Daher bleiben die Niveaus mit gleichen n und j für $l = j \pm \frac{1}{2}$ entartet. Diese zweifache Entartung der Energieniveaus ist auch in der exakten Lösung der Dirac-Gleichung (s. § 71) für das Coulomb-Feld vorhanden. Da bei Berücksichtigung des Elektronenspins ein neuer Freiheitsgrad auftritt, ist die Gesamtzahl der Energieniveaus zu einer Hauptquantenzahl n gleich $2n^2$, d. h. doppelt so groß wie die Zahl der Zustände eines Teilchens ohne Spin.

Bei Berücksichtigung des Elektronenspins wird die Bezeichnung „nl" der Zustände eines Teilchens in einem kugelsymmetrischen Feld durch die Bezeichnung „nl_j" ersetzt; die Quantenzahl j rechts unten am Buchstaben l gibt den Gesamtdrehimpuls des Elektrons in dem betreffenden Zustand an. In einem Wasserstoffatom sind also die folgenden Zustände möglich

$$1s_{1/2};\quad \underline{2s_{1/2},\quad 2p_{1/2}};\quad 2p_{3/2};\quad \underline{3s_{1/2},\quad 3p_{1/2}};\quad \underline{3p_{3/2},\quad 3d_{3/2}},\quad 3d_{5/2}\quad \text{u. s. w.}$$

Die Zustände mit der gleichen Energie sind unterstrichen.

Die Wellenfunktionen für die stationären Zustände eines Elektrons im Coulomb-Feld können auch in der Form

$$|nljm\rangle = \varphi_{nj}(r)\, \Phi_{l\,1/2\,jm}(\theta\varphi m_s) \tag{70.15}$$

geschrieben werden, wobei die Radialfunktionen $\varphi_{nj}(r)$ in nullter Näherung mit den Funktionen $\varphi_{nl}(r)$ der nichtrelativistischen Gleichung für ein Teilchen ohne Spin übereinstimmen. Die Funktionen $\Phi_{l1/2jm}(\theta\varphi m_s)$ werden durch die Ausdrücke (64.11) gegeben. Sie hängen von den Winkeln und den Spinvariablen ab. Die Energie der stationären Zustände (70.15) ist nur von den Quantenzahlen n und j abhängig. Jedes Niveau ist in der magnetischen Quantenzahl $m = \pm j, \pm(j-1)$, ... $(2l+1)$-fach entartet; die magnetische Quantenzahl bestimmt die Projektion des Gesamtdrehimpulses des Elektrons.

Das System der Niveaus zu verschiedenen Werten von ΔE_{nj} und für gleiches E_n wird als die *Feinstruktur* bezeichnet. Aus Formel (70.14) ergibt sich für festes n die „Gesamtbreite der Feinstruktur", d. h. der Abstand zwischen den Niveaus $j_1 = n - \frac{1}{2}$ und $j_2 = \frac{1}{2}$, als

$$D = \Delta E_{nj_1} - \Delta E_{nj_2} = \frac{\alpha^2 Z^4 (n-1)}{2n^4}.$$

Dieser Wert ist kleiner als die Gesamtbreite der Feinstruktur für ein Teilchen ohne Spin (s. (58.24a)); dort war

$$D = \frac{2Z^4\alpha^2(n-1)}{n^3(2n-1)}.$$

Der Abstand der einzelnen Komponenten der Feinstruktur ist dem Quadrat der Feinstrukturkonstanten (70.13) proportional, d. h. von der Größenordnung $5\cdot 10^{-4}$ atomare Energieeinheiten. Für das Niveau $n = 2$ des Wasserstoffatoms $(Z = 1)$ ist die Energiedifferenz zwischen den Zuständen $2p_{3/2}$ und $2s_{1/2}$ gleich $\alpha^2/32$ ($\approx 0{,}365$ cm^{-1}). Der Absolutwert der Feinstrukturaufspaltung nimmt mit zunehmender Hauptquantenzahl rasch ab. Die Aufspaltung der Spektrallinien zu Übergängen zwischen Zuständen mit verschiedenen n wird in der Hauptsache durch die Aufspaltung der niedrigsten Niveaus hervorgerufen. Zum Beispiel ist jede Linie der Balmer-Serie (die Übergängen in den Zustand $n = 2$ entspricht) ein Dublett; der Abstand zwischen den beiden Linien eines Dubletts ist von der Größenordnung $\alpha^2/32$ atomare Energieeinheiten.

Viele experimentelle Untersuchungen mit optischen Methoden haben die Aussagen der Diracschen Theorie über die Feinstruktur der Energieniveaus des Wasserstoffatoms bestätigt. In einigen Experimenten wurde eine kleine Aufspaltung des $2s_{1/2}$- und des $2p_{1/2}$-Zustandes beobachtet, aber diese Aufspaltung lag innerhalb der Fehlergrenzen ($\sim 10^{-6}$ im Verhältnis zur Energie des Übergangs). Die Anwendung der Hochfrequenztechnik zur Untersuchung kleinster Differenzen zwischen den Energieniveaus erhöhte die Meßgenauigkeit um 3—4 Größenordnungen. So konnten Lamb und Retherford [34] mit Sicherheit feststellen, daß die Niveaus $2s_{1/2}$ und $2p_{1/2}$ gegeneinander um etwa 10% der Feinstrukturkonstanten verschoben sind. Diese relative Verschiebung des $2s_{1/2}$- und des $2p_{1/2}$-Niveaus, das sogenannte *Lamb-shift*, wurde von der Quantenelektrodynamik erklärt. Diese Aufspaltung wird in der Hauptsache von den Strahlungskorrekturen

(Wechselwirkung des Elektrons mit dem Vakuum) hervorgerufen. Kleine zusätzliche Korrekturen ergeben sich infolge der endlichen Ausdehnungen und der inneren Struktur des Kerns. Die Berücksichtigung aller dieser Effekte führt zu einer hervorragenden Übereinstimmung von Theorie und Experiment (s. [35]).

Bei der Berechnung der relativistischen Korrekturen, die die Feinstruktur des Energiespektrums der Elektronen in einem Atom ergaben, haben wir das Feld des Atomkerns als kugelsymmetrisches elektrisches Feld angesehen. Der Kern des Wasserstoffatoms und viele andere Atomkerne haben aber ein magnetisches Moment. Die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten des Elektrons und des Kerns hebt die Entartung (in der Projektion des Gesamtdrehimpulses) der Energieniveaus des Atoms auf.

Die Kernmomente sind ungefähr 10^3mal kleiner als das magnetische Moment des Elektrons auf Grund seiner Bahnbewegung. Die Aufspaltung der Niveaus infolge des magnetischen Kernmoments wird daher etwa 10^3mal kleiner als die Aufspaltung infolge der Spin-Bahn-Wechselwirkung (als die Feinstruktur) sein. Man nennt deshalb die Aufspaltung der Energieniveaus infolge des magnetischen Kernmomentes *Hyperfeinstruktur.* Die Messung der Hyperfeinstruktur eines Atoms ist eine Methode zur Bestimmung der Spins und der magnetischen Momente der Atomkerne.

Wir wollen die Größe der Hyperfeinstrukturaufpaltung der Energieniveaus für die s-Zustände eines Elektrons in einem Atom abschätzen. Dabei können wir den Atomkern als punktförmigen magnetischen Dipol ansehen mit dem Moment μ. Ein solcher Dipol erzeugt das Potential

$$\mathfrak{A} = \frac{[\vec{\mu} \times \mathfrak{r}]}{4\pi r^3} = \left[\nabla \times \frac{\vec{\mu}}{4\pi r}\right], \quad A_0 = 0,$$

zu dem das Magnetfeld

$$\mathfrak{H} = [\nabla \times \mathfrak{A}] = \nabla\left(\nabla \frac{\vec{\mu}}{4\pi r}\right) - \nabla^2\left(\frac{\vec{\mu}}{4\pi r}\right) \tag{70.16}$$

gehört. Der Operator

$$\boldsymbol{W} = -\frac{e\hbar}{2mc}\vec{\boldsymbol{\sigma}}\mathfrak{H} = -\frac{e\hbar}{2mc}\boldsymbol{\sigma}_z H$$

beschreibt die Wechselwirkung des magnetischen Momentes des Elektrons mit dem Magnetfeld. In erster Näherung der Störungstheorie ist die Niveauverschiebung in den ungestörten Elektronenzuständen $\boldsymbol{\Psi}$ gleich $\Delta E = \langle\boldsymbol{\Psi}|\boldsymbol{W}|\boldsymbol{\Psi}\rangle$. Es sei $\boldsymbol{\Psi} = \varphi_s(r)\,\mathbf{u}$; $\varphi_s(r)$ sei die Radialfunktion des s-Zustandes, u die Spinfunktion. Es ist jetzt

$$\Delta E = -\frac{e\hbar}{2mc}\langle\mathbf{u}|\boldsymbol{\sigma}_z|\mathbf{u}\rangle\,\langle\varphi_s|H|\varphi_s\rangle.$$

Für die beiden möglichen Spinzustände haben wir $\langle\mathbf{u}|\sigma_z|\mathbf{u}\rangle = \pm 1$. Wir beachten, daß $\varphi_s(r)$ nicht von den Winkeln abhängt, setzen (70.16) ein und bekommen

$$\langle\varphi_s|H|\varphi_s\rangle = -\left\langle\varphi_s\left|\nabla^2\frac{\mu}{4\pi r}\right|\varphi_s\right\rangle = \mu\,\langle\varphi_s\,\delta(\mathfrak{r})|\,\varphi_s\rangle = \mu\varphi_s^2(0).$$

In nichtrelativistischer Näherung wird die Hyperfeinstrukturverschiebung der s-Niveaus eines Atoms durch die Gleichung

$$\Delta E = \mp \frac{e\hbar}{2mc} \mu \varphi_s^2(0)$$

gegeben, wenn μ das magnetische Kernmoment, m die Elektronenmasse und $\varphi_s(0)$ der Wert der Wellenfunktion des Elektrons im Mittelpunkt des Atoms sind.

§ 71*. Exakte Lösung der Dirac-Gleichung für das Coulomb-Feld

In diesem Paragraphen wollen wir die exakte Lösung der Dirac-Gleichung für ein Elektron im Coulomb-Feld mit der potentiellen Energie $V = -\frac{Ze^2}{r}$ studieren. Der Hamilton-Operator ist in diesem Falle

$$\mathbf{H} = c\vec{\alpha}\mathfrak{p} + mc^2\beta + V(r). \tag{71.1}$$

Wegen der Kugelsymmetrie der potentiellen Energie wird man (71.1) zweckmäßig in Kugelkoordinaten aufschreiben.

Auf Grund der Operatoridentität (61.10) haben wir

$$(\vec{\sigma}\mathfrak{r})(\vec{\sigma}\mathfrak{L}) = (\vec{\sigma}\mathfrak{r})(\vec{\sigma}[\mathfrak{r}\times\mathfrak{p}]) = \mathrm{i}\{(\vec{\sigma}\mathfrak{r})(\mathfrak{r}\mathfrak{p}) - r^2(\vec{\sigma}\mathfrak{p})\}$$

und folglich

$$(\vec{\sigma}\mathfrak{p}) = \frac{(\vec{\sigma}\mathfrak{r})}{r^2}[(\mathfrak{r}\mathfrak{p}) + \mathrm{i}(\vec{\sigma}\mathfrak{L})].$$

Wegen

$$(\vec{\alpha}\,\mathrm{p}) = \begin{pmatrix} 0 & (\vec{\sigma}\,\mathrm{p}) \\ (\vec{\sigma}\,\mathrm{p}) & 0 \end{pmatrix}$$

ist

$$(\vec{\alpha}\mathfrak{p}) = \alpha_r\left(\boldsymbol{p}_r + \mathrm{i}\frac{(\vec{\sigma}\mathfrak{L}) + \hbar}{r}\right), \tag{71.2}$$

wobei

$$\alpha_r = \frac{(\vec{\alpha}\,\mathfrak{r})}{r} \tag{71.3}$$

eine hermitesche Matrix ist;

$$\boldsymbol{p}_r = \frac{\mathfrak{r}\mathfrak{p} - \mathrm{i}\hbar}{r} = -\mathrm{i}\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right). \tag{71.4}$$

Durch die Beziehung

$$\hbar\boldsymbol{K} = \beta[(\vec{\sigma}\mathfrak{L}) + \hbar] \tag{71.5}$$

führen wir den neuen Operator $\boldsymbol{K}$ ein. Der Hamilton-Operator (71.1) erhält damit die Gestalt

$$\mathbf{H} = c\alpha_r\boldsymbol{p}_r + \frac{\mathrm{i}\hbar c}{r}\alpha_r\beta\boldsymbol{K} + \beta mc^2 + V. \tag{71.6}$$

Der Operator $\boldsymbol{K}$ kommutiert mit den Operatoren $\boldsymbol{\beta}$, $\boldsymbol{\alpha}_r$ und $\mathfrak{p}_r$, deshalb ist er auch mit dem ganzen Hamilton-Operator (71.6) vertauschbar. Wir wollen das Quadrat des Operators (71.5) berechnen. Unter Verwendung von (61.10) und der Operatorgleichung $[\mathfrak{L} \times \mathfrak{L}] = \mathrm{i}\hbar\,\mathfrak{L}$ finden wir

$$\hbar^2 \boldsymbol{K}^2 = (\boldsymbol{\sigma}\,\mathfrak{L})^2 + 2\hbar(\boldsymbol{\sigma}\,\mathfrak{L}) + \hbar^2 = \left(\mathfrak{L} + \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma}\right)^2 + \frac{\hbar^2}{4} = \boldsymbol{J}^2 + \frac{\hbar^2}{4}, \tag{71.7}$$

wobei

$$\boldsymbol{J}^2 = \left(\mathfrak{L} + \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma}\right)^2$$

das Quadrat des Operators für den Gesamtdrehimpuls des Elektrons ist. Der Operator $\hbar^2\boldsymbol{K}^2$ ist ein Integral der Bewegung und hat die Eigenwerte $\hbar^2 k^2$ mit

$$k^2 = j(j+1) + \frac{1}{4} = \left(j + \frac{1}{2}\right)^2.$$

Demnach ist

$$k = \pm\left(j + \frac{1}{2}\right) = \pm 1,\ \pm 2,\ \ldots. \tag{71.8}$$

Uns interessieren Zustände mit einem bestimmten Gesamtdrehimpuls des Elektrons und somit auch mit einem bestimmten Wert von k. Die Energie dieser Zustände wird nach (71.6) aus der Gleichung

$$\left(c\boldsymbol{\alpha}_r p_r + \frac{\mathrm{i}\hbar c}{r}\boldsymbol{\alpha}_r\boldsymbol{\beta}k + \boldsymbol{\beta}mc^2 + V - E\right)\boldsymbol{\Psi} = 0 \tag{71.9}$$

berechnet, wobei k durch (71.8) gegeben wird.

Die Matrizen $\boldsymbol{\alpha}_r$ und $\boldsymbol{\beta}$ antikommutieren miteinander. Man kann die Darstellung mit

$$\boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{I} & 0 \\ 0 & -\boldsymbol{I} \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\alpha}_r = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}$$

wählen. Weiter verwenden wir (71.4) und führen die Funktion

$$\boldsymbol{\Psi}(r) = \frac{1}{r}\begin{pmatrix} F(r) \\ G(r) \end{pmatrix} \tag{71.10}$$

ein. So entsteht aus der Gleichung (71.9) das Gleichungssystem

$$\left.\begin{aligned} (\hbar c)^{-1}(E - mc^2 - V)\,F + \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}r} + \frac{k}{r}G = 0, \\ (\hbar c)^{-1}(E + mc^2 - V)\,G - \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}r} + \frac{k}{r}F = 0. \end{aligned}\right\} \tag{71.11}$$

Wir setzen $V = -\dfrac{Ze^2}{r}$ und führen die Bezeichnungen

$$A\hbar c = E + mc^2, \quad B\hbar c = mc^2 - E \tag{71.12}$$

und die dimensionslose Länge (für den Fall $E \leqq mc^2$)

$$\varrho = rD, \quad D\hbar c = \sqrt{m^2c^4 - E^2} = \hbar c \sqrt{AB} \tag{71.13}$$

ein; das Gleichungssystem (71.11) lautet in den dimensionslosen Veränderlichen

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{B}{D} + \frac{Z\alpha}{\varrho}\right) F - \left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varrho} + \frac{k}{\varrho}\right] G = 0, \\ \left(\frac{A}{D} - \frac{Z\alpha}{\varrho}\right) G - \left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varrho} - \frac{k}{\varrho}\right] F = 0 \end{aligned}\right\} \tag{71.14}$$

mit der Feinstrukturkonstanten $\alpha = e^2/\hbar c$.

Die Lösung des Gleichungssystems (71.14) kann man in Reihenform ansetzen:

$$\left.\begin{aligned} F(\varrho) = \exp(-\varrho) \sum_{\nu=0}^{\infty} \varrho^{s+\nu} a_\nu, \\ G(\varrho) = \exp(-\varrho) \sum_{\nu=0}^{\infty} \varrho^{s+\nu} b_\nu. \end{aligned}\right\} \tag{71.15}$$

Einsetzen von (71.15) in (71.14) und anschließender Koeffizientenvergleich von $\varrho^{s+\nu-1}$ ergibt

$$\left.\begin{aligned} (k+s)\, b_0 - Z\alpha a_0 = 0, \\ -Z\alpha b_0 + (k-s)\, a_0 = 0, \end{aligned}\right\} \tag{71.16}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{B}{D} a_{\nu-1} + Z\alpha a_\nu - (s+\nu+k)\, b_\nu + b_{\nu-1} = 0, \\ \frac{A}{D} b_{\nu-1} - Z\alpha b_\nu - (s+\nu-k)\, a_\nu + a_{\nu-1} = 0, \\ \text{für} \quad \nu \neq 0. \end{aligned}\right\} \tag{71.17}$$

Aus dem Gleichungssystem (71.16) folgt

$$k^2 - s^2 - Z^2\alpha^2 = 0 \quad \text{oder} \quad s = (k^2 - Z^2\alpha^2)^{1/2}. \tag{71.18}$$

Die Lösungen mit dem negativen Vorzeichen vor der Wurzel in (71.18) sind verworfen worden, weil sie im Nullpunkt divergente Wellenfunktionen ergeben.

Wir multiplizieren die erste Gleichung (71.17) mit D und die zweite Gleichung mit B, subtrahieren eine von der anderen und finden den Zusammenhang zwischen den Koeffizienten a_ν und b_ν:

$$a_\nu \left(\sqrt{\frac{A}{B}} Z\alpha + s + \nu - k \right) = b_\nu \left(\sqrt{\frac{A}{B}} (s+\nu+k) - Z\alpha \right). \tag{71.19}$$

Die Reihen (71.15) stellen im Unendlichen reguläre Lösungen dar, wenn sie bei einem endlichen $\nu = N$ abbrechen. Wir setzen in (71.17) $a_{N+1} = b_{N+1} = 0$ und bekommen

$$\sqrt{B} a_N = -\sqrt{A} b_N, \quad N = 0, 1, 2, \ldots. \tag{71.17a}$$

Weiter setzen wir (71.17a) in (71.19) für $\nu = N$ ein und erhalten

$$\frac{B-A}{D} Z\alpha = 2(s+N).$$

In dieser Gleichung verwenden wir die Ausdrücke (71.12) und (71.13), und es wird

$$Z\alpha E = -(s+N)\sqrt{m^2c^4 - E^2}.$$

Aus dieser Gleichung läßt sich die Energie berechnen. Unter Beachtung von (71.18) haben wir

$$E' = E - mc^2 = mc^2\left\{\left[1 + \left(\frac{\alpha Z}{N + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}}\right)^2\right]^{-1/2} - 1\right\} \tag{71.20}$$

mit

$$k = \pm 1, \pm 2, \ldots, \quad N = 0, 1, 2, \ldots.$$

Entwickeln wir (71.20) in eine Reihe nach $Z^2\alpha^2$, so erhalten wir bis zu Gliedern $\sim (Z\alpha)^4$

$$E' = -\frac{mc^2 Z^2 \alpha^2}{2n^2}\left[1 + \frac{(\alpha Z)^2}{n}\left(\frac{1}{|k|} - \frac{3}{4n}\right)\right] \tag{71.21}$$

mit

$$n = N + |k| = 1, 2, \ldots$$

als Hauptquantenzahl. Der erste Term auf der rechten Seite von (71.21) stimmt mit der Energie überein, die die nichtrelativistische Schrödinger-Gleichung ohne Spin ergibt. Der zweite Summand enthält die relativistischen Korrekturen für ein Teilchen mit dem Spin 1/2. Wenn wir $|k| = j + \frac{1}{2}$ beachten und atomare Maßeinheiten einführen, dann sehen wir, daß die Formel (71.21) mit der Formel (70.14) übereinstimmt, die sich nach der Störungstheorie ergeben hat.

Jetzt gehen wir zum Studium der radialen Eigenfunktionen der exakten Lösung der Dirac-Gleichung über. Diese Funktionen werden durch die Formel (71.10) gegeben, in der für die Funktionen F und G die Reihen (71.15) zu verwenden sind. Die Koeffizienten a_ν und b_ν werden mit Hilfe der Gleichungen (71.17) und (71.19) für $s = (k^2 - Z^2\alpha^2)^{1/2}$ durch a_0 und b_0 ausgedrückt. Im Unendlichen verschwinden diese Funktionen nach demselben Gesetz wie in der Schrödinger-Theorie (§ 38). Die Abnahme erfolgt um so rascher, je kleiner die Hauptquantenzahl ist. Das Verhalten der Wellenfunktionen für kleine ϱ wird durch den asymptotischen Ausdruck

$$\Psi \sim \begin{pmatrix} a_0 \varrho^{-1+\sqrt{k^2 - Z^2\alpha^2}} \\ b_0 \varrho^{-1+\sqrt{k^2 - Z^2\alpha^2}} \end{pmatrix} \tag{71.22}$$

gegeben. Für alle stabilen Atomkerne ist $Z\alpha < 1$. Die Funktion Ψ verschwindet daher für $\varrho \to 0$ für $k = \pm 2, \pm 3, \ldots$; diese k-Werte entsprechen $j = 3/2, 5/2, \ldots$. Für $k = \pm 1$ (d. h. für p- und s-Zustände) sind die Diracschen Wellenfunktionen (71.22) für alle Quantenzahlen n im Koordinatenursprung singulär. Wenn

$Z\alpha$ klein ist, ist diese Singularität aber sehr schwach. Bei realen Atomen ist die Singularität der Funktionen (für $k = \pm 1$) nicht vorhanden, weil die potentielle Energie wegen der endlichen Ausdehnungen der Kerne von dem Verlauf für das Coulomb-Feld abweicht und für $\varrho \to 0$ nicht gegen unendlich strebt.

Genauere Angaben über die Diracschen Wellenfunktionen für ein Elektron im Coulomb-Feld eines Kerns sowohl für das diskrete als auch für das kontinuierliche Spektrum kann man in den Arbeiten [36] und [37] finden.

§ 72. Ein Atom im äußeren Magnetfeld

In einem äußeren Magnetfeld ändern sich die Energiezustände eines Atoms. Die Verschiebung der Energieniveaus eines Atoms unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes heißt *Zeeman-Effekt.* In diesem Paragraphen werden wir uns mit der elementaren Quantentheorie des Zeemann-Effektes befassen.

Aus § 65 und § 70 wissen wir, daß der Hamilton-Operator für ein Elektron in einem elektromagnetischen Feld mit den Potentialen $\mathfrak{A}$ und A_0 in quasirelativistischer Näherung durch den Ausdruck

$$\mathbf{H} = \frac{\left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2}{2M} + eA_0 - \frac{e\hbar}{2Mc}(\vec{\sigma}\mathfrak{H}) + \boldsymbol{W}_s \tag{72.1}$$

gegeben wird; darin sind: M die reduzierte Masse, e die Ladung des Elektrons und $\boldsymbol{W}_s = a(\mathfrak{L}\mathfrak{s})$ mit $a = \dfrac{Ze^2}{2M^2c^2r^3}$ der Operator für die Spin-Bahn-Wechselwirkung.

Das Atom befinde sich in einem äußeren homogenen Feld mit der Feldstärke $\mathfrak{H}$. Wir haben dann

$$eA_0 = -\frac{Ze^2}{r}, \quad \mathfrak{A} = \frac{1}{2}[\mathfrak{H} \times \mathfrak{r}]. \tag{72.2}$$

Für kleine Felder kann man in (72.1) A^2 vernachlässigen und schreibt

$$\mathbf{H} = \boldsymbol{H}_0 + \mathbf{W} \tag{72.3}$$

mit

$$\boldsymbol{H}_0 = \frac{\mathfrak{p}^2}{2M} - \frac{Ze^2}{r} + \boldsymbol{W}_s, \tag{72.4}$$

dem Hamilton-Operator für ein Atom ohne äußeres Feld;

$$\mathbf{W} = \frac{\mathrm{i}e\hbar}{Mc}\mathfrak{A}\nabla - \frac{e\hbar}{2Mc}(\vec{\sigma}\mathfrak{H}). \tag{72.5}$$

(72.2) setzen wir in (72.5) ein und beachten $\mathfrak{L} = [\mathfrak{r} \times (-\mathrm{i}\hbar\nabla)]$. So kann man den Operator (72.5) für die Wechselwirkungsenergie des Elektrons mit dem homogenen Magnetfeld in die Gestalt

$$\mathbf{W} = -\vec{\mu}\,\mathfrak{H} \tag{72.6}$$

bringen, wobei

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2Mc}(\mathfrak{L} + 2\mathfrak{s}) \tag{72.6a}$$

der Operator für das magnetische Moment des Elektrons und

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{L} + \mathfrak{s} \tag{72.7}$$

der Operator für den Gesamtdrehimpuls sind.

Ohne Magnetfeld wird die Energie der stationären Zustände des Elektrons durch die Gleichung $(\boldsymbol{H}_0 - E_{nj})|njlm> = 0$ bestimmt (s. § 70). Wegen der Kugelsymmetrie des Feldes (es gibt keine ausgezeichneten Richtungen) sind die Energieniveaus E_{nj} hinsichtlich der Quantenzahl m entartet. In einem äußeren Feld $\mathfrak{H}$ ist das resultierende, auf das Elektron wirkende Feld axialsymmetrisch. Die Entartung in m muß deshalb aufgehoben werden.

Wir kommen zur quantitativen Berechnung des Zeeman-Effektes. Wir werden die Änderung der Energieniveaus eines Atoms unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes mit der Störungstheorie berechnen. Wie in § 47 gezeigt worden ist, wird die Energieänderung unter dem Einfluß einer äußeren Störung in erster Näherung durch die Matrixelemente des Störoperators mit den Wellenfunktionen des ungestörten Problems bestimmt. Im Störoperator (72.6) ist das Magnetfeld von den Koordinaten unabhängig. Die ganze Rechnung reduziert sich daher auf die Berechnung der Matrixelemente (z-Achse in Feldrichtung)

$$\langle njl'm'|\mu_z|njlm\rangle. \tag{72.8}$$

Um die Rechnungen zu vereinfachen, drücken wir über die Beziehung

$$\mu = G\mathfrak{J} = \frac{e}{2Mc}(\mathfrak{J} + \mathfrak{s}) \tag{72.9}$$

den Operator für das magnetische Moment (72.6a) durch den Drehimpulsoperator (72.7) aus. Der Operator $\boldsymbol{G}$ darin ergibt sich, indem man (72.9) skalar mit $\mathfrak{J}$ multipliziert:

$$\boldsymbol{G} = \frac{e}{2Mc}\left[1 + \frac{(\mathfrak{J}\mathfrak{s})}{\boldsymbol{J}^2}\right].$$

Quadriert man (72.7), so kann man $\mathfrak{J}\mathfrak{s}$ durch die Quadrate der Drehimpulsoperatoren ausdrücken. Auf diese Weise finden wir

$$\boldsymbol{G} = \frac{e}{2Mc}\left(1 + \frac{\boldsymbol{J}^2 + \boldsymbol{s}^2 - \boldsymbol{L}^2}{2\boldsymbol{J}^2}\right).$$

Folglich ist

$$\mu_z = \boldsymbol{G}\boldsymbol{J}_z.$$

Diesen Ausdruck setzen wir in (72.8) ein und denken daran, daß die Funktionen $|njlm\rangle$ Eigenfunktionen der Operatoren $\boldsymbol{G}$ und $\boldsymbol{J}_z$ sind. Es ergibt sich

$$\langle njl'm'|\mu_z H|njlm\rangle = mg\frac{e\hbar H}{2Mc}\delta_{mm'}\delta_{ll'} \tag{72.10}$$

mit dem *Landé-Faktor*

$$g = \left\{1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}\right\}. \tag{72.11}$$

Für Elektronen sind $s = \frac{1}{2}$ und $j = l \pm \frac{1}{2}$, $l = 0, 1, 2, \ldots$.

Da nur die Diagonalelemente des Störoperators verschieden von Null sind, wird die Energie des Atoms in erster Ordnung der Störungstheorie durch den Ausdruck

$$E_{njlm} = E_{nj} - \frac{e\hbar H}{2Mc} gm \tag{72.12}$$

gegeben; $m = \pm j, \pm (j-1), \ldots$.

In einem Magnetfeld wird also die $(2j+1)$-fache Entartung völlig aufgehoben. Die Verschiebung der Energieniveaus ist symmetrisch zum ungestörten Niveau E_{nj}. Der Abstand zwischen zwei benachbarten aufgespaltenen Niveaus

$$\Delta E = \frac{e\hbar H}{2Mc} g \tag{72.13}$$

ist proportional zur magnetischen Feldstärke und zum Landé-Faktor, der von den Quantenzahlen j, l und s abhängt. In Tabelle 10 sind die Landé-Faktoren für einige Atomzustände angegeben ($s = 1/2$).

Tabelle 10

Landé-Faktoren

Zustand	$s_{\frac{1}{2}}$	$p_{\frac{1}{2}}$	$p_{\frac{3}{2}}$	$d_{\frac{3}{2}}$	$d_{\frac{5}{2}}$
g	2	$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{6}{5}$

Die durch die Formel (72.13) gegebene Aufspaltung der Energieniveaus wird als anomaler Zeeman-Effekt bezeichnet.

Für ein Teilchen ohne Spin ($s = 0$) ist der Landé-Faktor $g = 1$. In diesem Falle ist der Abstand zwischen benachbarten aufgespaltenen Niveaus unabhängig von der Art des Zustandes gleich

$$\Delta E = \frac{e\hbar H}{2Mc}.$$

Diese Aufspaltung ist von der klassischen Elektronentheorie vorausgesagt worden. Sie heißt *normaler Zeeman-Effekt.*

Der normale Zeeman-Effekt wird für einige Zustände komplizierter Atome beobachtet. Wie wir in § 93 erfahren werden, kann der Zustand komplizierter Atome mit mehreren Elektronen in gewisser Näherung durch die Eigenwerte der Operatoren für den Gesamtspin aller Elektronen $\mathfrak{S} = \sum \mathfrak{s}_i$, den resultierenden Bahn-

drehimpuls $\mathfrak{L} = \sum \mathfrak{L}_i$ und den Gesamtdrehimpuls $\mathfrak{J} = \mathfrak{L} + \mathfrak{S}$ charakterisiert werden. Die Änderung der Energiezustände solcher Atome in einem schwachen homogenen äußeren Magnetfeld wird ebenfalls durch die Formel

$$\Delta E = \frac{e\hbar H}{2Mc} g$$

mit

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

bestimmt. Für Zustände mit dem Gesamtspin $S = 0$ (Singuletterme von Atomen mit einer geraden Anzahl von Elektronen) ist, wie wir diesem Ausdruck entnehmen, $g = 1$. In diesem Falle ist $\Delta E = e\hbar H/2Mc$, das entspricht dem normalen Zeeman-Effekt. Diese Aufspaltung wird z. B. bei den Singulettermen des Zinkatoms, des Kadmiumatoms und anderer Atome beobachtet.

Formel (72.12) ist mit der Störungstheorie abgeleitet worden. Sie gilt daher nur für Feldstärken, für die die Aufspaltung (72.12) kleiner als die Energiedifferenz benachbarter Niveaus im Atom ohne Feld ist, d. h., wenn die Bedingung

$$\left|\frac{e\hbar H}{2Mc}\right| \ll |E_{nj} - E_{nj'}| \tag{72.14}$$

erfüllt ist.

Der kleinste Abstand zwischen zwei Niveaus des Wasserstoffatoms gehört zu zwei Feinstrukturniveaus (Abstand zwischen den beiden Komponenten eines Spindubletts): $E_{2\,3/2} - E_{2\,1/2} = 0{,}365\ \mathrm{cm}^{-1} \approx 10^{-17}$ erg.

Der anomale Zeeman-Effekt muß also in solchen Magnetfeldern beobachtet werden, für die die erzeugte Aufspaltung kleiner als der Abstand der beiden Dublettkomponenten voneinander ist. Es ist $e\hbar/2Mc \sim 9 \cdot 10^{-21}$ erg/Ø; für die ersten angeregten Niveaus des Wasserstoffatoms kann man demnach Magnetfelder mit einer Feldstärke $H < 1000$ Ø als schwache Felder ansehen.

Ist die vom Magnetfeld verursachte Aufspaltung ΔE groß gegenüber der Dublettaufspaltung der Niveaus, so spricht man von einem starken Magnetfeld. In einem starken Magnetfeld wird die Kopplung zwischen Spin- und Bahndrehimpuls gelöst, und die entsprechenden magnetischen Momente wechselwirken unabhängig voneinander mit dem Magnetfeld. Für starke Magnetfelder kann man daher den Operator für die Wechselwirkung des Elektrons mit dem Magnetfeld in der Form

$$\boldsymbol{W} = -\boldsymbol{\mu} H = -\frac{eH}{2Mc}(\boldsymbol{L}_z + 2\mathbf{s}_z) \tag{72.15}$$

schreiben. Bei der Berechnung der Aufspaltung der Energieniveaus in einem starken Magnetfeld kann man in nullter Näherung die Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigen und als ungestörte Funktionen

$$|nlm_l m_s\rangle \tag{72.16}$$

verwenden, d. h., die Zustände des Elektrons im Atom können durch die Hauptquantenzahl n, die Nebenquantenzahl l und die Quantenzahlen m_l und m_s für die

Projektionen des Bahndrehimpulses und des Spins charakterisiert werden. In diesem Falle wird die Änderung der Energieniveaus unter dem Einfluß des Feldes durch die Formel

$$\Delta E_{m_l m_s} = -\frac{e\hbar H}{2Mc}(m_l + 2m_s) \tag{72.17}$$

gegeben, da die Eigenwerte der Operatoren $\mathfrak{L}_z$ und $\mathfrak{s}_z \hbar m_l$ bzw. $\hbar m_s$ sind.

Jedes Energieniveau E_{nl} spaltet also in $2l + 3$ äquidistante Komponenten (Abstand $e\hbar H/2Mc$) auf, entsprechend den $2l + 3$ möglichen Werten für die Summe der Quantenzahlen $(m_l + 2m_s)$. Für festes l sind wegen $m_s = \pm\frac{1}{2}$ diese Zahlen $l + 1,\ l,\ l - 1,\ \ldots,\ -(l + 1)$. Von diesen Komponenten sind die beiden höchsten und die beiden niedrigsten nicht entartet, alle übrigen sind zweifach entartet, weil man den betreffenden Wert auf zwei Wegen erhalten kann:

$$m_l + 2m_s = \begin{cases} m_l + 1 & \text{für} \quad m_s = \frac{1}{2}, \\ m_l + 2 - 1 & \text{für} \quad m_s = -\frac{1}{2}. \end{cases}$$

Die Niveauaufspaltung (72.17) muß in starken Magnetfeldern beobachtet werden. Diese Aufspaltung wird als *Paschen-Back-Effekt* bezeichnet. Sie wird tatsächlich für einige Niveaus der Atome von Li, Na, O und anderen in Magnetfeldern mit einer Feldstärke von mehr als 30000, 32000 bzw. 72000 A/cm beobachtet.

Bei strengeren Rechnungen hat man den Operator (70.5) für die Spin-Bahn-Wechselwirkung

$$\boldsymbol{W}_s = a(\mathfrak{L}\mathfrak{s}), \quad a = \frac{Ze^2}{2M^2c^2r^3} \tag{72.18}$$

neben dem Operator (72.17) für die Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld zu berücksichtigen. In starken Magnetfeldern ergibt der Operator (72.18) eine zusätzliche (Multiplett-) Aufspaltung der Energieniveaus, die der Aufspaltung (72.17) überlagert ist.

Wir mitteln den Operator der Spin-Bahn-Wechselwirkung (72.18) für Zustände, die durch die Funktionen (72.16) beschrieben werden, und erhalten den zusätzlichen Term zu den Energieniveaus des Systems (in atomaren Energieeinheiten)

$$\Delta E_s = A m_l m_s, \tag{72.19}$$

wobei

$$A = \langle nlm_l m_s | a | nlm_l m_s \rangle = \frac{Z^4\alpha^2}{2n^3 l(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)}$$

(in atomaren Energieeinheiten) größenordnungsmäßig gleich dem Abstand zwischen den Feinstrukturkomponenten ist (s. (70.14)).

Die Korrektur ΔE_s (72.19) zur Energie hängt von den Quantenzahlen m_l und m_s ab. Sie hebt die oben erwähnte Entartung auf und bewirkt eine kleine Verschie-

bung der nicht entarteten Niveaus. Der Operator (72.18) muß besonders dann berücksichtigt werden, wenn die Aufspaltung infolge des äußeren Feldes mit der Feinstrukturaufspaltung vergleichbar ist.

Für sehr starke Magnetfelder muß man auch die Glieder der zweiten Ordnung der Störungstheorie für den Operator (72.17) und den Term proportional zu A^2 in (72.1) mitnehmen. Die Änderung der Energieniveaus auf Grund dieser Korrekturen wird proportional zu H^2.

§ 73. Ein Atom im äußeren elektrischen Feld

Die Änderung der Energie der stationären Zustände eines Atoms in einem äußeren elektrischen Feld heißt Stark-Effekt. Ohne Feld gehört zu den stationären Zuständen $|njm\rangle$ die Energie E_{nj} (d. h. Entartung bez. der Quantenzahl m). Schaltet man ein homogenes elektrisches Feld mit der Feldstärke $\mathfrak{E}$ ein, so tritt im Hamilton-Operator das Zusatzglied

$$\boldsymbol{W} = -\,\mathfrak{E}\mathfrak{d}. \tag{73.1}$$

auf, wo $\mathfrak{d} = e\mathfrak{r}$ der Operator für das elektrische Dipolmoment des Elektrons ist. Die z-Achse liege in Feldrichtung. Der Hamilton-Operator für das Atom ist dann

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{W} = \frac{\mathfrak{p}^2}{2M} - \frac{Ze^2}{r} - ezE_z. \tag{73.2}$$

Beim Einschalten eines äußeren elektrischen Feldes ändert sich erstens die Symmetrie des Systems: Aus der Kugelsymmetrie wird Zylindersymmetrie. Weiter ändert sich das Verhalten der potentiellen Energie für $Z \to \pm\infty$. Da die potentielle Energie für $Z \to -\infty$ $(e < 0)$ abnimmt, kann das Elektron mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Potentialbarriere durchdringen, d. h., das Atom kann durch das äußere elektrische Feld spontan ionisiert werden. Die Möglichkeit, daß das Elektron die Potentialbarriere durchdringen kann, äußert sich in einer Niveauverbreiterung (s. § 80). Diese Verbreiterung wird mit zunehmendem n größer. Für genügend große n (hohe Anregungen des Atoms) nähert sich die Ionisationswahrscheinlichkeit 1. Für die ersten angeregten Niveaus in nicht sehr starken Feldern ist dieser Effekt klein und kann in erster Näherung vernachlässigt werden.

Der Operator (73.2) ist invariant gegenüber beliebigen Drehungen um die Feldrichtung und gegenüber Spiegelung an einer beliebigen Ebene, die diese Achse enthält. Bei einer solchen Spiegelung ändert sich das Vorzeichen der Projektion des Drehimpulses: $m \to -m$. Infolgedessen sind in dem System mit dem Hamilton-Operator (73.2) die Energieniveaus für Zustände mit m und $-m$ gleich, d. h., es liegt eine zweifache Entartung vor. Der Hamilton-Operator (72.1) für ein Atom in einem Magnetfeld ist gegenüber Drehungen um die Feldrichtung invariant; er ist aber nicht gegenüber Spiegelungen an Ebenen invariant, die die Feldrichtung enthalten. Für ein Atom in einem Magnetfeld gibt es daher keine analoge Entartung (in m und $-m$).

Die quantitative Berechnung der Änderung der Energieniveaus eines Atoms beim Einschalten eines elektrischen Feldes kann mit der Störungstheorie erfolgen,

wenn das Feld hinreichend schwach ist, d. h., wenn die Änderung der Niveaus klein gegenüber dem Abstand zwischen zwei benachbarten Niveaus ohne Feld ist.

In erster Näherung der Störungstheorie wird die Korrektur zur Energie des ungestörten Systems durch den Mittelwert des Störoperators in diesem Zustand gegeben. Die Energieänderung im Zustand $|njm\rangle$ infolge der Störung (73.1) ist

$$\Delta E = \mathfrak{E}\langle njm|\mathfrak{d}|njm\rangle, \tag{73.3}$$

wenn $\langle njm|\mathfrak{d}|njm\rangle$ der Mittelwert des Operators für das elektrische Dipolmoment im Zustand $|njm\rangle$ ist.

Der Operator für das Dipolmoment ändert bei einer Raumspiegelung sein Vorzeichen. Deshalb ist sein Mittelwert für alle Zustände mit einer bestimmten Parität gleich Null. Wenn ψ_a eine bestimmte Parität hat, dann ändert sich $|\psi_a|^2$ bei einer Spiegelung nicht, und es gilt $\int |\psi_a|^2 z\,d\tau = 0$; denn der Integrand wechselt bei einer Spiegelung sein Vorzeichen. Die nicht entarteten Zustände quantenmechanischer Systeme haben eine bestimmte Parität. Der Mittelwert des elektrischen Dipolmomentes ist daher in diesen Zuständen immer Null. Für entartete Zustände kann es im allgemeinen ein von Null verschiedenes mittleres Dipolmoment geben, wenn die betreffenden Zustände keine bestimmte Parität haben. Ein Beispiel für einen solchen Zustand ist der erste angeregte Zustand des Wasserstoffatoms, dessen Wellenfunktion die Linearkombination

$$\Psi = \alpha\psi_{2s_{1/2}} + \beta\psi_{2p_{1/2}}.$$

ist. In diesem Zustand ist der Mittelwert für den Operator des Dipolmomentes

$$\langle\mathfrak{d}\rangle = \alpha^*\beta\,\langle 2s_{1/2}|\mathfrak{d}|2p_{1/2}\rangle + \text{kompl. konj.}$$

Quantenmechanische Systeme, die eine Gruppe fast entarteter Zustände haben, können ein von Null verschiedenes mittleres Dipolmoment besitzen, wenn sie keine ganz bestimmte Energie haben, so daß die Energieunschärfe größer als der Abstand zwischen den Niveaus mit verschiedener Parität wird. Solche Systeme sind einige Moleküle, zum Beispiel das heteropolare NaCl-Molekül u. a., die sehr dicht beieinanderliegende Rotationsniveaus mit verschiedener Parität haben. Die Mittelwerte der Dipolmomente dieser Moleküle sind daher schon für schwache elektrische Felder von Null verschieden, weil der Abstand zwischen den betreffenden Rotationsniveaus klein gegenüber der Energie der Moleküle im elektrischen Feld und gegenüber der thermischen Energie ist.

Wir wollen jetzt den Stark-Effekt für das Wasserstoffatom behandeln. Das elektrische Feld wirkt in nichtrelativistischer Näherung nicht auf den Spin des Elektrons. Man braucht deshalb in erster Näherung den Elektronenspin und die Feinstruktur infolge der Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht zu berücksichtigen. Diese Vereinfachung ist für elektrische Felder mit einer Feldstärke größer als 10^3 V/cm gerechtfertigt, weil dann die Aufspaltung durch das elektrische Feld größer als der Abstand zwischen den Feinstrukturniveaus wird.

Der Grundzustand des Wasserstoffatoms ist ein 1s-Zustand. Er hat positive Parität, und seine Energie bleibt beim Einschalten des Feldes in erster Näherung unverändert, weil $\langle 1s|\boldsymbol{W}|1s\rangle = 0$ ist. Bei der Behandlung des ersten angeregten Zustandes für $n = 2$ muß man beachten, daß dieser Zustand vierfach entartet ist

Zur Berechnung der Niveauverschiebung in erster Näherung der Störungstheorie hat man Linearkombinationen aus den entarteten Zuständen zu betrachten:

$$\Psi = \sum_{i=1}^{4} b_i \psi_i. \tag{73.4}$$

Jede der Funktionen $\psi_1 = |2,0,0\rangle$, $\psi_2 = |2,1,0\rangle$, $\psi_3 = |2,1,1\rangle$ und $\psi_4 = |2,1,-1\rangle$ erfüllt die ungestörte Gleichung

$$\boldsymbol{H}_0 \psi_i = E_2^0 \psi_i.$$

Einsetzen von (73.4) in die Gleichung $(\boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{W})\, \Psi = E\Psi$ ergibt das Gleichungssystem

$$\sum b_i [W_{ik} - \varepsilon \delta_{ik}] = 0 \tag{73.5}$$

mit $\varepsilon = E - E_2^0$ und $W_{ik} = \langle i|\boldsymbol{W}|k\rangle$.

Von Null verschieden sind die Matrixelemente

$$W_{12} = W_{21} = -eE_z \langle 2,0,0|z|2,1,0\rangle = -3eE_z a \tag{73.6}$$

mit dem Bohrschen Radius $a = \hbar^2/Me^2$.

Die Korrekturen ε zu den Energieniveaus ergeben sich aus der Lösbarkeitsbedingung für das Gleichungssystem (73.5). Diese Bedingung liefert die Gleichung

$$(\varepsilon^2 - 9e^2 E_z^2 a^2)\, \varepsilon^2 = 0. \tag{73.7}$$

Die vier Wurzeln von (73.7) sind

$$\varepsilon_1 = 3eaE_z, \quad \varepsilon_2 = -3eaE_z, \quad \varepsilon_3 = \varepsilon_4 = 0.$$

Beim Einschalten eines äußeren elektrischen Feldes spaltet also das vierfach entartete Niveau des Wasserstoffatoms in drei Niveaus auf. Eines dieser Niveaus ist zweifach entartet (die Zustände mit $m = \pm 1$). Das stimmt mit den Überlegungen auf Grund der Symmetrie des Problems überein. Die Aufspaltung ist proportional zur elektrischen Feldstärke. Diese Aufspaltung bezeichnet man als *linearen Stark-Effekt.*

Der lineare Stark-Effekt kann nur an einem System mit Coulombscher potentieller Energie (am Wasserstoffatom) beobachtet werden, wenn eine Entartung in der Quantenzahl l vorliegt. Für alle anderen Atome ist das Feld, das auf das Elektron wirkt, anders als das Coulomb-Feld; Niveaus zu verschiedenen l (und somit auch mit verschiedener Parität) haben daher verschiedene Energien. Das mittlere elektrische Dipolmoment ist in diesen Zuständen Null. In diesem Falle wirkt sich das äußere elektrische Feld erst in zweiter Ordnung der Störungstheorie auf die Lage der Energieniveaus aus. Die Energieänderung des Zustandes $|nlm\rangle$ wird durch die Formel

$$E_{nlm} = E_{nl}^0 + e^2 E_z^2 \sum_{n'l'} \frac{\langle nlm|z|n'l'm\rangle \langle n'l'm|z|nlm\rangle}{E_{nl}^0 - E_{n'l'}^0} \tag{73.8}$$

gegeben. Bei der Berechnung der Matrixelemente in (73.8) ist $z = r \cos\theta$. Unter Verwendung der Gleichung

$$\cos\theta\, Y_{lm} = A Y_{l+1,m} + B Y_{l-1,m}$$

sehen wir, daß die von Null verschiedenen Matrixelemente in (73.8) zu Zuständen gehören, für die sich l um 1 unterscheidet.

Die Korrektur zu den Energieniveaus ist dem elektrischen Feld quadratisch proportional (*quadratischer Stark-Effekt*), wie man (73.8) entnimmt. Wegen der Entartung der Niveaus m und $-m$ kann der Proportionalitätsfaktor nur eine gerade Funktion von m sein, daher ist

$$E_{nlm} = E_{nl}^0 + E_z^2(\alpha + \beta m^2). \tag{73.9}$$

IX. ÜBERGÄNGE INFOLGE EINER ÄUSSEREN STÖRUNG

§ 74. Der allgemeine Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit

Auf ein System, das durch einen zeitunabhängigen Hamilton-Operator $\boldsymbol{H}_0$ beschrieben wird, wirke während einer gewissen Zeit eine Störung. Der Störoperator sei

$$\boldsymbol{V}(t) = \begin{cases} \boldsymbol{W}(t) \text{ für } 0 \leqq t \leqq \tau, \\ 0 \text{ für } t < 0,\ t > \tau. \end{cases}$$

In diesem Fall ist der vollständige Hamilton-Operator

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{V}(t)$$

zeitabhängig, und die entsprechende Schrödinger-Gleichung

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \{\boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{V}(t)\}\ \psi \tag{74.1}$$

hat keine stationären Lösungen.

Der Operator $\boldsymbol{V}(t)$ kann die Wechselwirkung zwischen dem betreffenden System und anderen Körpern beschreiben. In einfachsten Fällen erfolgt diese zeitabhängige Wechselwirkung durch Änderung äußerer Parameter: Abstandsänderung, Änderung der Feldstärke eines äußeren Feldes usw.

Um die Wellenfunktion zu berechnen, die die Gleichung (74.1) erfüllt, gehen wir zur Wechselwirkungsdarstellung über. ψ setzen wir als Reihe an:

$$\psi = \sum_n a_n(t)\ \varphi_n \exp\left(-\mathrm{i}E_n \frac{t}{\hbar}\right). \tag{74.2}$$

E_n und φ_n sind darin die Eigenwerte und die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}_0$. Vor dem Einschalten der Wechselwirkung möge sich das System in dem stationären Zustand mit der Energie E_m befunden haben. Für $t \leqq 0$ ist dann in der Summe (74.2) nur ein Summand von Null verschieden:

$$\psi_a = \varphi_m \exp\left(-\mathrm{i}E_m \frac{t}{\hbar}\right) \quad \text{oder} \quad a_n(t) = \delta_{nm} \text{ für } t \leqq 0.$$

Nachdem die Störung vorbei ist, d. h. für $t \geqq \tau$, haben die Koeffizienten a_n wieder konstante Werte, $a_{nm}(\tau)$. Diese Werte hängen von der Art des Störoperators $\boldsymbol{W}(t)$ und dem Anfangszustand ab, der durch den zweiten Index vermerkt wird.

Für $t > \tau$ wird sich also das System in einem Zustand mit der Wellenfunktion

$$\psi_e = \sum_n a_{nm}(\tau)\ \varphi_n \exp\left(-\mathrm{i}E_n \frac{t}{\hbar}\right) \tag{74.3}$$

befinden. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das System in einen stationären Zustand mit der Energie E_n übergegangen ist, wird durch das Betragsquadrat des Koeffizienten $a_{nm}(\tau)$ bestimmt. Die Größe

$$w_{nm}(\tau) = |a_{nm}(\tau)|^2 \tag{74.4}$$

ist also die Übergangswahrscheinlichkeit, d. h. die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das System während der Zeit τ aus dem Anfangszustand m in den Zustand n übergeht.

Zur Berechnung der Koeffizienten a_{nm} setzen wir (74.2) in die Gleichung (74.1) ein. Wir multiplizieren beide Seiten dieser Gleichung mit φ_n^*, integrieren über alle Variablen, von denen diese Funktionen abhängen, und erhalten das Gleichungssystem

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} a_n(t) = \sum_l \langle n|\boldsymbol{W}(t)|l\rangle\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{nl}t} a_l(t) \tag{74.5}$$

mit

$$\langle n|\boldsymbol{W}(t)|l\rangle = \int \varphi_n^* \boldsymbol{W}(t)\, \varphi_l \,\mathrm{d}\xi, \tag{74.6}$$

$$\hbar\,\omega_{nl} = E_n - E_l. \tag{74.6a}$$

Im folgenden werden wir uns nur mit Störungen befassen, für die die Diagonalelemente des Störoperators verschwinden, d. h., wo $\langle n|\boldsymbol{W}(t)|n\rangle = 0$ ist. In diesen Fällen fehlt in der Summe (74.5) das Glied mit $l = n$.

Wenn $\langle n|\boldsymbol{W}(t)|\,n\rangle \neq 0$ ist, kann man durch die Transformation

$$a_n(t) = A_n(t) \exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^t \langle n|\boldsymbol{W}(t')\,|n\rangle\,\mathrm{d}t'\right\} \tag{74.7}$$

zu den neuen Amplituden $A_n(t)$ übergehen. Diese Amplituden genügen dem Gleichungssystem

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}A_n(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_{l(l\neq n)} \langle n|\boldsymbol{W}(t)|l\rangle\, A_l(t) \exp\,(\mathrm{i}\,\Omega_{nl}t)$$

mit

$$\hbar\Omega_{nl}t = E_nt + \int_0^t \langle n|\boldsymbol{W}(t')\,|n\rangle\,\mathrm{d}t' - \left[E_lt + \int_0^t \langle l|\boldsymbol{W}(t')|l\rangle\,\mathrm{d}t'\right].$$

Die Frequenzen Ω_{nl} beinhalten also die Verschiebung der Energieniveaus infolge der Störung. In dem Spezialfall, daß $\langle n|\,\boldsymbol{W}|\,n\rangle$ zeitunabhängig ist, haben wir

$$\hbar\,\Omega_{nl} = E_n + \langle n|\boldsymbol{W}|n\rangle - (E_l + \langle l|\boldsymbol{W}|l\rangle).$$

Aus (74.7) folgt $|a_n(t)|^2 = |A_n(t)|^2$; daher ergeben die Amplituden $A_n(t)$ dieselben Übergangswahrscheinlichkeiten wie die Amplituden $a_n(t)$.

Zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit hat man das Gleichungssystem (74.5) mit der Anfangsbedingung

$$a_n(0) = \delta_{nm} \tag{74.8}$$

zu lösen. Sind die Matrixelemente (74.6) klein und ist die Zeit τ nicht allzu groß, so daß sich die Koeffizienten $a_n(\tau)$ gegenüber den Anfangswerten während der Einwirkung der Störung nur wenig ändern, dann kann man das Gleichungssystem (74.5) nach der Methode der sukzessiven Approximation lösen.

In erster Näherung kann man zur Berechnung von $a_n(t)$ auf der rechten Seite von (74.5) die Anfangswerte (74.8) einsetzen. Wir erhalten dann für $n \neq m$ das Gleichungssystem

$$i\hbar \frac{da_{nm}^{(1)}}{dt} = \langle n|\boldsymbol{W}(t)|m\rangle \, e^{i\omega_{nm}t}. \tag{74.5a}$$

Diese Gleichungen lösen wir mit den Anfangsbedingungen (74.8) und bekommen

$$a_{nm}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle n|\boldsymbol{W}(t')|m\rangle \, e^{i\omega_{nm}t'} \, dt'. \tag{74.9}$$

Diesen Ausdruck verwenden wir auf der rechten Seite von (74.5), und es ergibt sich bis zu Gliedern zweiter Ordnung die Gleichung

$$i\hbar \frac{da_{nm}^{(2)}}{dt} = \langle n|\boldsymbol{W}(t)|m\rangle \, e^{i\omega_{nm}t} + \\ + \frac{1}{i\hbar} \sum_{\substack{n' \\ (n' \neq m)}} \langle n|\boldsymbol{W}(t)|n'\rangle \, e^{i\omega_{nn'}t} \int_0^t \langle n'|\boldsymbol{W}(t')|m\rangle \, e^{i\omega_{n'm}t'} \, dt'.$$

Die Lösung dieser Gleichung kann in der Form

$$a_{nm}^{(2)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle n|\boldsymbol{W}(t')|m\rangle \, e^{i\omega_{nm}t'} \, dt' + \\ + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_{\substack{n' \\ (n' \neq m)}} \int_0^t \langle n|\boldsymbol{W}(t')|n'\rangle \, e^{i\omega_{nn'}t'} \int_0^{t'} \langle n'|\boldsymbol{W}(t'')|m\rangle \times e^{i\omega_{n'm}t''} \, dt'' \, dt' \tag{74.10}$$

geschrieben werden. Setzen wir diesen Ausdruck wieder in die Gleichung (74.5) ein, so können wir die Lösung bis zu Gliedern dritter Ordnung finden.

Durch Fortsetzen dieses Prozesses erhalten wir die Lösung in Gestalt einer unendlichen Reihe. Diese Reihe kann man kurz als

$$a_{nm}(t) = \left\langle n \left| \boldsymbol{P} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \widetilde{\boldsymbol{W}}(t') \, dt'} \right| m \right\rangle \tag{74.11}$$

schreiben mit

$$\boldsymbol{P} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \widetilde{\boldsymbol{W}}(t') \, dt'} \equiv \\ \equiv 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \widetilde{\boldsymbol{W}}(t') \, dt' + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_0^t \widetilde{\boldsymbol{W}}(t') \int_0^{t'} \widetilde{\boldsymbol{W}}(t'') \, dt'' \, dt' + \\ + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \int_0^t \widetilde{\boldsymbol{W}}(t') \int_0^{t'} \widetilde{\boldsymbol{W}}(t'') \int_0^{t''} \widetilde{\boldsymbol{W}}(t''') \, dt''' \, dt'' \, dt' + \cdots \tag{74.12}$$

und

$$\tilde{W}(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t}\, W(t)\, e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t}, \tag{74.13}$$

wobei $\tilde{W}(t)$ der Störoperator in der Wechselwirkungsdarstellung ist (s. § 31).

Sehen wir uns das n-te Glied der Reihe (74.12) an:

$$A_n = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \ldots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \tilde{W}(t_1)\, \tilde{W}(t_2) \ldots \tilde{W}(t_n).$$

Die Integration über die Zeitvariablen in A_n erfolgt in „chronologischer“ Reihenfolge: $t_1 > t_2 > t_3 > \ldots > t_n$. Um die A_n symmetrischer schreiben zu können, hat DYSON [38] den *„chronologischen“ Operator* $\boldsymbol{P}$ eingeführt. $\boldsymbol{P}$ ordnet das Produkt zeitabhängiger Operatoren, so daß die Zeiten in den Argumenten der Operatoren von links nach rechts kleiner werden, zum Beispiel

$$\boldsymbol{P} a(t_1)\, b(t_2) = \begin{cases} a(t_1)\, b(t_2) & \text{für} \quad t_1 > t_2, \\ b(t_2)\, a(t_1) & \text{für} \quad t_2 > t_1. \end{cases}$$

Betrachten wir jetzt das Integral

$$\boldsymbol{I}_n = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \boldsymbol{P} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \ldots \int_0^t dt_n \tilde{W}(t_1)\, \tilde{W}(t_2) \ldots \tilde{W}(t_n).$$

Dieses Integral ist in $t_1, t_2, \ldots, t_n$ vollkommen symmetrisch, deshalb ist es $n!$ mal so groß wie das Integral A_n, in dem eine bestimmte chronologische Reihenfolge gewählt worden ist. Der Beweis kann durch vollständige Induktion geführt werden [39]. Es ist also $A_n = \frac{1}{n!} I_n$. Demnach kann man

$$\boldsymbol{P} \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \tilde{W}(t')\, dt'\right)$$

als symbolische Schreibweise für die Reihe (74.12) oder die Reihe

$$\boldsymbol{P} \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \tilde{W}(t')\, dt'\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \boldsymbol{I}_n$$

ansehen.

Bei vielen Problemen der Atom- und Kernphysik kann man sich auf die Lösungen (74.9) in erster Ordnung der Störungstheorie beschränken. In diesem Falle ist die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Zustand m in den Zustand n infolge der Störung während der Zeit τ durch die Formel

$$w_{nm}(\tau) = |a_{nm}^{(1)}(\tau)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^{\tau} \langle n | \boldsymbol{W}(t) | m \rangle\, e^{i\omega_{nm} t}\, dt \right|^2 \tag{74.14}$$

gegeben. Wenn wir es nicht besonders verabreden, werden wir im folgenden immer die erste Ordnung der Störungstheorie verwenden; wir werden deshalb an den Amplituden a_{nm} die Indizes für die Ordnung weglassen.

§ 75. Anregung eines Atoms durch Stoß mit einem schweren Teilchen

Wir wollen die im vorigen Paragraphen abgeleitete Formel (74.14) zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit eines Atomelektrons aus dem Zustand m in den Zustand n benutzen, wenn ein geladenes schweres Teilchen durch das Atom hindurchfliegt. Die Bewegung eines schweren Teilchens ist quasiklassisch. Die Art der Bewegung ändert sich bei der Wechselwirkung mit dem Atom praktisch nicht. Man kann also annehmen, daß sich das Teilchen mit konstanter Geschwindigkeit v bewegt. Den Koordinatenursprung legen wir in den Mittelpunkt des Atoms, die Bewegungsrichtung des Teilchens wählen wir als x-Achse. Man kann den Ort des Teilchens zur Zeit t durch den Ortsvektor $\mathfrak{R} = \{vt, D, 0\}$ angeben, wenn D der geringste Abstand ist, der zur Zeit $t = 0$ erreicht wird. Der Ort des Elektrons im Atom wird durch den Ortsvektor $\mathfrak{r} = \{x, y, z\}$ festgelegt. Der Operator für die Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem durchfliegenden geladenen Teilchen kann dann in der Form

$$\boldsymbol{W}(t) = -\frac{Ze^2}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{r}|} \approx -\frac{Ze^2}{R} - \frac{Ze^2 [xvt + Dy]}{R^3} + \cdots \tag{75.1}$$

geschrieben werden, wobei $R = \sqrt{(vt)^2 + D^2}$ ist. Für x und $y \ll R$ braucht man in (75.1) nur die ersten beiden Summanden zu verwenden. Der erste Summand enthält die Koordinaten des Elektrons nicht. Das Matrixelement in (74.14) ist daher durch den Ausdruck

$$\langle n|\boldsymbol{W}(t)|m\rangle = -\frac{Ze^2}{R^3}(x_{nm}vt + Dy_{nm}) \tag{75.2}$$

gegeben, wenn

$$x_{nm} = \int \varphi_n^* \boldsymbol{x} \varphi_m \, \mathrm{d}\xi, \; y_{nm} = \int \varphi_n^* \boldsymbol{y} \varphi_m \, \mathrm{d}\xi, \quad \mathrm{d}\xi = \mathrm{d}x \, \mathrm{d}y \, \mathrm{d}z$$

und φ_n und φ_m die Wellenfunktionen der stationären Zustände des Elektrons im Atom sind.

Setzen wir (75.2) in (74.14) ein und verschieben die Integrationsgrenzen bis $-\infty$ und $+\infty$, so erhalten wir als Formel für die Übergangswahrscheinlichkeit des Elektrons aus dem Zustand m in den Zustand n

$$w_{nm} = \frac{Z^2 e^4}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x_{nm}vt + Dy_{nm}}{[(vt)^2 + D^2]^{3/2}} e^{\mathrm{i}\omega_{mn}t} \, \mathrm{d}t \right|^2 . \tag{75.3}$$

Der Integrand in (75.3) nimmt mit wachsendem Abstand rasch ab. Die Wechselwirkung ist daher nur im Bereich größter Annäherung wesentlich. Als effektive Stoßzeit kann man D/v annehmen.

Der Stoß heißt adiabatisch, wenn die effektive Stoßzeit bedeutend kleiner als die für das System charakteristische Zeit ω_{nm}^{-1} ist, d. h., wenn die Bedingung

$$\omega_{nm} \frac{D}{v} \gg 1 \tag{75.4}$$

erfüllt ist. Gilt die Ungleichung (75.4), dann ist der Integrand in (75.3) während des effektiven Stoßes eine schnell oszillierende Funktion, und das Integral ist beinahe Null. Ein adiabatischer Stoß bewirkt daher keine Anregung des Atoms.

Falls die Ungleichung

$$\omega_{nm} \frac{D}{v} \leqq 1 \tag{75.4a}$$

zutrifft, ist während des effektiven Stoßes $\exp(i\,\omega_{nm} t) \sim 1$, und das Integral in (75.3) kann leicht berechnet werden. Wir setzen $vtD^{-1} = \operatorname{tg}\theta$ und finden

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x_{nm} vt + D y_{nm}}{[(vt)^2 + D^2]^{3/2}}\, dt = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D y_{nm}\, dt}{[(vt)^2 + D^2]^{3/2}} = \frac{2 y_{nm}}{vD}.$$

Wenn die Ungleichung (75.4a) gilt, ist also die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Zustand m in den Zustand n infolge der Wechselwirkung mit einem Teilchen der Ladung Ze, das im Abstand D vom Atommittelpunkt vorbeifliegt,

$$w_{nm}(D) = \frac{4 Z^2 e^4 |y_{nm}|^2}{\hbar^2 D^2 v^2}$$

für $D \geqq a$; a ist der Atomradius.

Pro Zeit- und Flächeneinheit sollen N geladene Teilchen anfliegen. Die Wahrscheinlichkeit für die Anregung des Atoms ist dann pro Zeiteinheit

$$P_{nm} = N \int_{a}^{v/\omega_{nm}} 2\pi D w_{nm}(D)\, dD = \frac{8\pi N e^4 Z^2}{\hbar^2 v^2} \ln\left(\frac{v}{a\,\omega_{nm}}\right) \cdot |y_{nm}|^2. \tag{75.5}$$

Aus dem erhaltenen Ausdruck entnehmen wir, daß die Anregungswahrscheinlichkeit mit abnehmender Teilchengeschwindigkeit so lange größer wird, bis v/ω_{nm} gleich a wird. Bei weiterer Abnahme der Geschwindigkeit, für

$$a\,\omega_{nm}\, v^{-1} \geqq 1, \tag{75.6}$$

wird die Formel (75.5) ungültig (die Ungleichung (74.4a) ist nicht erfüllt). Wegen $D \geqq a$ ist dann aber unter der Bedingung (75.6) für alle Werte von D die Ungleichung (75.4) für die Adiabasie erfüllt, und die Anregung des Atoms durch ein stoßendes Teilchen wird wenig wahrscheinlich. Die maximale Anregungswahrscheinlichkeit besteht bei der Teilchengeschwindigkeit $v = a\,\omega_{nm}$.

Für hohe angeregte Zustände eines Atoms gilt die quasiklassische Näherung. In diesem Falle ist ω_{nm} die Kreisfrequenz der Bewegung des Elektrons um den Kern. Sind die Bedingungen für die quasiklassische Näherung erfüllt, so wird die maximale Anregungswahrscheinlichkeit erreicht, wenn die Teilchengeschwindigkeit mit der Geschwindigkeit des Elektrons im Atom übereinstimmt.

Auch wenn bei Gültigkeit der Adiabasiebedingung $a\,\omega_{nm} v^{-1} \gg 1$ keine Übergänge im Atom stattfinden, ruft das durchfliegende Teilchen im Atom eine Störung hervor (die für große Z groß sein kann). Diese Störung ist mit der Bewegung des Teilchens streng korreliert, und sie verschwindet bei Entfernung des Teilchens. Derartige Wechselwirkungen werden als *adiabatische Wechselwirkungen* bezeichnet. Sie verursachen keine Übergänge in Zuständen des diskreten Spektrums.

Je größer der Betrag der Energiedifferenz zwischen dem Niveau E_m und den nächsten Niveaus E_n ist, desto besser ist die Adiabasiebedingung für den Anfangszustand m erfüllt. Für Zustände des kontinuierlichen Spektrums ist die Adiabasiebedingung (76.2) niemals erfüllt, weil die Energiedifferenz zwischen benachbarten Niveaus (und $|\omega_{nm}|$) unendlich klein ist.

§ 76. Adiabatisches und plötzliches Ein- und Ausschalten der Wechselwirkung

Im vorigen Paragraphen haben wir gezeigt: Wenn die Geschwindigkeit eines geladenen Teilchens so klein ist, daß die Adiabasiebedingung

$$a\,\omega_{nm}\,v^{-1} \gg 1 \tag{76.1}$$

gilt, dann kann das Teilchen keine Übergänge mit der Frequenz ω_{nm} verursachen. Die Größe a/v ist charakteristisch für die Zeit, in der das Teilchen das atomare System durchfliegt. Die Größe ω_{nm}^{-1} charakterisiert die Schwingungsdauer in dem atomaren System. Die Adiabasiebedingung verlangt also ein großes Verhältnis von Flugzeit im Atom (Zeit, während der sich die Wechselwirkung ändert) zur Schwingungsdauer im atomaren System.

Im betrachteten Beispiel ist die Änderungsgeschwindigkeit der Wechselwirkung (ihr Ein- und Ausschalten) von der Geschwindigkeit des durchfliegenden Teilchens abhängig. Im allgemeinen kann sich die Wechselwirkung beliebig ändern. Wir wollen zwei Grenzfälle betrachten:

a) Bei adiabatischer Änderung der Wechselwirkung ändert sich die Wechselwirkungsenergie während einer Schwingungsdauer des atomaren Systems nur wenig im Verhältnis zum Betrag der Energiedifferenz zwischen den betreffenden Zuständen

$$\left|\omega_{nm}^{-1}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle n|\boldsymbol{W}(t)|m\rangle\right| \ll |E_n - E_m|\,; \tag{76.2}$$

b) bei plötzlicher Änderung der Wechselwirkung ist zu einer gewissen Zeit, zum Beispiel beim Einschalten der Wechselwirkung, die Ungleichung

$$\left|\omega_{nm}^{-1}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle n|\boldsymbol{W}(t)|m\rangle\right| \gg |E_n - E_m| \tag{76.3}$$

erfüllt.

Zum Studium dieser Grenzfälle formt man den Ausdruck (74.14) zweckmäßig unter Verwendung der Gleichung

$$\int\limits_0^\tau \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{nm}t}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle n|\boldsymbol{W}(t)|\,m\rangle\,\mathrm{d}t = \langle n|\boldsymbol{W}(t)\Big|m\rangle\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{nm}t}\Big]_0^\tau - \\ -\mathrm{i}\omega_{nm}\int\limits_0^\tau\langle n|\boldsymbol{W}(t)|m\rangle\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{nm}t}\,\mathrm{d}t \tag{76.4}$$

um. (76.4) setzen wir in (74.14) ein, beachten, daß $\langle n|\boldsymbol{W}|m\rangle$ an den Integrationsgrenzen gleich Null ist, und erhalten

$$w_{nm}(\tau) = \frac{1}{\hbar^2 \omega_{nm}^2} \left| \int_0^\tau e^{i\omega_{nm}t} \frac{d}{dt} \langle n|\boldsymbol{W}(t)|m\rangle \, dt \right|^2 . \tag{76.5}$$

Trifft die Ungleichung (76.2) zu, so ändert sich der Faktor vor der Funktion $e^{i\omega_{nm}t}$ während einer Vorzeichenänderung dieser Funktion nur wenig, und man kann ihn vor das Integral ziehen. Die Integration kann nun einfach ausgeführt werden, und es ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit

$$w_{nm} = \frac{4}{\hbar^2 \omega_{nm}^4} \left| \frac{d}{dt} \langle n|\boldsymbol{W}(t)|m\rangle \right|^2 \sin^2\left(\omega_{nm} \frac{\tau}{2}\right). \tag{76.5a}$$

Unter Beachtung von (76.2) erhalten wir die Ungleichung $w_{nm} \ll 1$. Mit anderen Worten: Wird die Wechselwirkung im Sinne der Ungleichung (76.2) genügend langsam ein- und ausgeschaltet, so bleibt ein System, das sich vor dem Einschalten der Wechselwirkung im nichtentarteten Zustand m befunden hat, auch nach dem Ausschalten der Wechselwirkung in diesem Zustand.

Wird die Wechselwirkung plötzlich eingeschaltet, d. h., ändert sich $\boldsymbol{W}(t)$ „augenblicklich" von 0 auf $\boldsymbol{W}$ (während einer Zeit Δt, die klein gegenüber der Zeit ω_{nm}^{-1} ist), ändert sie sich dann adiabatisch und wird auch adiabatisch ausgeschaltet, dann trägt nur das Einschalten der Wechselwirkung zum Integral (76.5) bei. Während dieser Zeit ändert sich der Faktor $e^{i\omega_{nm}t}$ nach Voraussetzung wenig und kann vor das Integral gezogen werden. Das verbleibende Integral wird sofort ausgerechnet, und wir bekommen für die Übergangswahrscheinlichkeit den einfachen Ausdruck

$$W_{nm} \approx \frac{|\langle n|\boldsymbol{W}|m\rangle|^2}{\hbar^2 \omega_{nm}^2}, \tag{76.6}$$

wobei $\boldsymbol{W}$ der Maximalwert der Wechselwirkung beim plötzlichen Einschalten ist.

Mit Hilfe von (76.6) kann man die Übergangswahrscheinlichkeiten bei kleinen plötzlichen Störungen berechnen, auf die die Störungstheorie anwendbar ist. Manchmal hat man es aber mit großen und schnellen Änderungen (in bezug auf die charakteristische Zeit des Systems) zu tun, so daß die Störungstheorie unbrauchbar ist. Zum Beispiel ändert sich die Kernladung beim β-Zerfall leichter Kerne in der Zeit $\sim a/c$ um 1, die bedeutend kleiner als die Periode der Elektronenbewegung ist. Die Änderung der elektrischen Kernladung muß von einem Umbau der Elektronenhülle begleitet sein (mit anschließender Emission von Photonen). Man kann die Übergangswahrscheinlichkeiten infolge solcher „plötzlichen" Änderungen des Hamilton-Operators leicht berechnen, wenn man daran denkt, daß sich die Wellenfunktion des Anfangszustandes während der sehr kurzen Zeit der Potentialänderung praktisch nicht ändert.

Ein System befinde sich zum Beispiel zur Zeit $t = 0$ in dem Zustand mit der Wellenfunktion φ_m; φ_m sei eine Eigenfunktion des Operators $\boldsymbol{H}_0$. Für $t = 0$ soll sich der Hamilton-Operator „plötzlich" ändern und danach wieder konstant und gleich $\boldsymbol{H}$ sein (dabei darf $\boldsymbol{H} - \boldsymbol{H}_0$ groß sein). Wir bezeichnen die Eigenfunktionen

des Operators $\boldsymbol{H}$ mit ψ_n und die Eigenwerte mit E_n. Nach unserer Voraussetzung wird das System zur Zeit $t = 0$ durch die Funktion φ_m beschrieben, die auch während der plötzlichen Änderung von $\boldsymbol{H}_0$ erhalten bleibt. Es ist also

$$\Psi(\mathfrak{r}, 0) = \varphi_m(\mathfrak{r}) = \sum_n A_{nm} \psi_n(\mathfrak{r}) \tag{76.7}$$

mit

$$A_{nm} = \int \varphi_m(\mathfrak{r}) \, \psi_n^*(\mathfrak{r}) \, d^3\mathfrak{r}. \tag{76.8}$$

Die Betragsquadrate der Koeffizienten (76.8) bestimmen die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Anfangszustand φ_m in den Endzustand ψ_m. Die anschließende zeitliche Änderung der Funktion (76.7) wird durch die Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \boldsymbol{H}\Psi$$

bestimmt; demnach ist

$$\Psi(\mathfrak{r}, t) = \sum_n A_{nm} \psi_n(\mathfrak{r}) \exp\left(-i \frac{E_n t}{\hbar}\right), \quad t \geqq 0. \tag{76.9}$$

Als Beispiel berechnen wir die Anregungswahrscheinlichkeit bei einer plötzlichen Änderung der Kernladung: $Z \to Z \pm 1$ (Elektronen- und Positronenzerfall eines Kerns). Zur Vereinfachung der Rechnungen setzen wir voraus, daß das Atom ein Elektron im Feld der Kernladung Z besitzt. Der Anfangszustand des Atoms wird dann durch die Wellenfunktion

$$\varphi_{10} = 2 \left[\frac{Z}{a}\right]^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a}\right) Y_{00}, \quad a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \tag{76.10}$$

beschrieben. Nach der plötzlichen Änderung der Kernladung sind die Wellenfunktionen der stationären Zustände die wasserstoffähnlichen Funktionen

$$\psi_{nl}(r, \theta, \varphi) = f_{nl}(r) \, Y_{lm}(\theta, \varphi) \tag{76.11}$$

zur Kernladung $Z \pm 1$. Nach (76.8) ist die Wahrscheinlichkeit für die Anregung auf das Niveau nl durch das Betragsquadrat des Koeffizienten

$$A_{nl,\,10} = \int \psi_{nl}^* \varphi_{10} \, d\tau$$

gegeben. Mit Hilfe von (76.10) und (76.11) sehen wir, daß nur zu Übergängen in s-Zustände von Null verschiedene Werte für $A_{nl,\,10}$ gehören. Unter Verwendung des expliziten Ausdrucks für die Radialfunktionen $f_{nl}(r)$ für einen Kern mit der Ladung $Z \pm 1$ (s. (38.16)) können wir $A_{n0,10}$ berechnen. Speziell für 2s-Zustände ist

$$f_{20}(r) = \left(\frac{Z \pm 1}{2a}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{(Z \pm 1)\, r}{a}\right) \exp\left\{-\frac{(Z \pm 1)\, r}{2a}\right\}$$

und damit

$$A_{20,\,10} = 2 \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \int f_{20}(r) \, e^{-Zr/a} \, r^2 \, dr = (\mp 2) \frac{[2^3 Z (Z \pm 1)]^{3/2}}{(3Z \pm 1)^4}. \tag{76.12}$$

Die Wahrscheinlichkeit für den Übergang $1\,\mathrm{s} \to 2\,\mathrm{s}$ bei einer plötzlichen Änderung der Kernladung ($Z \to Z \pm 1$) wird also durch den Ausdruck

$$W(1\,\mathrm{s} \to 2\,\mathrm{s}) = \frac{2^{11} Z^3 (Z \pm 1)^3}{(3Z \pm 1)^8} \tag{76.13}$$

gegeben. Für große Z ist die Änderung der potentiellen Energie $\boldsymbol{w} = \pm e^2/r$ klein. Man kann daher die Formel der Störungstheorie (76.6) für Übergänge bei plötzlicher Änderung des Hamilton-Operators anwenden. Für ein Atom mit der Ladung Z ist die Differenz $E_{2s} - E_{1s} = 3Z^2 e^2/8a$, und das Matrixelement W für wasserstoffähnliche Funktionen ist $\langle 1\,\mathrm{s}|\boldsymbol{w}|2\,\mathrm{s}\rangle = \pm\, 4\sqrt{2} Z e^2/27a$. Mit Hilfe von (76.6) erhalten wir nun

$$W(1\,\mathrm{s} \to 2\,\mathrm{s}) = 2^{11} 9^{-4} Z^{-2} \sim 0{,}312\, Z^{-2}.$$

Dieser Wert ergibt sich auch aus der exakten Formel (76.13) für genügend große Z.

§ 77. Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

Besonders einfach sieht die Übergangswahrscheinlichkeit (74.14) für den Fall aus, daß der Störoperator $\boldsymbol{V}(t)$ zwischen Ein- und Ausschalten den konstanten Wert $\boldsymbol{W}$ hat und außerhalb dieses Intervalls gleich Null ist. In diesem Falle spricht man von Übergängen unter dem Einfluß einer konstanten Störung[1]). Das Integral (74.14) kann einfach ausgerechnet werden, weil das Matrixelement $\langle n|\boldsymbol{W}|m\rangle$ zeitunabhängig ist. Wir erhalten

$$\int\limits_0^\tau \langle n|\boldsymbol{W}|m\rangle\, e^{i\omega_{nm}t}\, dt = \frac{e^{i\omega_{nm}\tau} - 1}{i\,\omega_{nm}} \langle n|\boldsymbol{W}|m\rangle,$$

und die Übergangswahrscheinlichkeit infolge der Störung ist durch

$$w_{nm}(\tau) = \frac{2}{\hbar^2} |\langle n|\boldsymbol{W}|m\rangle|^2\, F(E_n - E_m) \tag{77.1}$$

gegeben; dabei ist

$$F(E_n - E_m) = \frac{1 - \cos\left\{(E_n - E_m)\dfrac{\tau}{\hbar}\right\}}{\left(\dfrac{E_n - E_m}{\hbar}\right)^2}. \tag{77.2}$$

---

[1]) Manchmal schaltet man die Wechselwirkung durch spezielle Wahl der Anfangs- und Endzustände ein und aus. Zum Beispiel kann in einem System mit dem Hamilton-Operator $\boldsymbol{H}$ durch die experimentellen Bedingungen zur Zeit $t = 0$ ein Zustand realisiert sein, dessen Wellenfunktion eine Eigenfunktion eines Operators $\boldsymbol{H}_0$ ist. Anschließend wird die Änderung dieser Funktion durch den Operator $\boldsymbol{H}$ bestimmt. So kann man sagen, daß zur Zeit $t = 0$ die Wechselwirkung $\boldsymbol{W} = \boldsymbol{H} - \boldsymbol{H}_0$ eingeschaltet wurde.

Für $E_n = E_m$ hat die Funktion $F(E_n - E_m)$ ihren größten Wert $\frac{1}{2}\tau^2$. Sie verschwindet für $|E_n - E_m| = 2\pi\hbar/\tau,\ 4\pi\hbar/\tau, \ldots$ Ist τ gegenüber der charakteristischen Zeit des Systems $\frac{\hbar}{E_n - E_m}$ genügend groß, so kann man die Funktion $F(E_n - E_m)$ durch eine δ-Funktion darstellen:

$$F(E_n - E_m) = \tau\pi\hbar\,\delta(E_n - E_m).$$

Die Formel (77.1) für die Übergangswahrscheinlichkeit erhält auf diese Weise die Gestalt

$$w_{nm}(\tau) = \frac{2\pi|\langle n|\boldsymbol{W}|m\rangle|^2}{\hbar}\,\tau\delta(E_n - E_m). \tag{77.3}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist der Zeit τ proportional, in der die Störung wirkt. Man kann daher die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit (die Übergangsgeschwindigkeit oder die Zahl der Übergänge pro Sekunde) definieren als

$$\tilde{P}_{nm} = \frac{w_{nm}}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar}\,|\langle n|\boldsymbol{W}|m\rangle|^2\,\delta(E_n - E_m). \tag{77.4}$$

Praktisch gehören bei allen physikalischen Systemen entweder die End- oder die Anfangszustände zum kontinuierlichen (oder beinahe kontinuierlichen) Spektrum. Durch eine Messung wird die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit in alle Zustände n bestimmt, die beinahe die gleiche Energie und die gleichen Matrixelemente $\langle n|\boldsymbol{W}|m\rangle$ haben. Diese Wahrscheinlichkeit ergibt sich durch Summation von (77.4) über alle Zustände n mit diesen Eigenschaften und durch Mittelung über die Anfangszustände m, für die die Matrixelemente $\langle n|\boldsymbol{W}|m\rangle$ gleich sind. Dadurch wird die Verwendung des Ausdrucks (77.4) mit der δ-Funktion gerechtfertigt.

Wir bezeichnen die Zahl der Endzustände der betreffenden Art im Intervall 1 der Energie E_n mit $\varrho(E_n)$. Die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit wird dann durch den Ausdruck

$$P_{nm} = \int \tilde{P}_{nm}\,\varrho(E_n)\,\mathrm{d}E_n = \frac{2\pi}{\hbar}\,|\langle n|\boldsymbol{W}|m\rangle|^2\,\varrho(E_n) \tag{77.4a}$$

mit $E_n = E_m$ gegeben. Die letzte Gleichung ist der Energieerhaltungssatz für den Übergang.

Jetzt wollen wir uns den Fall ansehen, daß der Störoperator $\boldsymbol{W}(t)$ zwischen Ein- und Ausschalten periodisch von der Zeit abhängt,

$$\boldsymbol{W}^{\pm}(t) = \boldsymbol{w}^{\pm}\,\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\omega t}, \tag{77.5}$$

und außerhalb dieses Intervalls sprungartig auf Null abnimmt. Für diesen Operator erhalten wir aus der Formel (74.14)

$$w^{\pm}_{nm}(\tau) = \frac{2\pi\langle n|\boldsymbol{w}^{\pm}|m\rangle|^2}{\hbar}\,\tau\,\delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega), \tag{77.6}$$

und die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit ist

$$\widetilde{P}^{\pm}_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|\boldsymbol{w}^{\pm}|m\rangle|^2 \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega). \tag{77.6a}$$

Die Vorzeichen + und − entsprechen den Vorzeichen im Exponenten der äußeren Störung (77.5).

Durch eine periodische Störung werden also Übergänge in Zustände mit der Energie E_n hervorgerufen, die aus der Bedingung

$$E_m = E_n \pm \hbar\omega \tag{77.7}$$

zu bestimmen ist. Infolge der Störung $\boldsymbol{W}^+(t) = \boldsymbol{w}^+ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$ verliert das System bei einem Übergang die Energie $\hbar\omega$, weil $E_n = E_m - \hbar\omega$ ist, und durch die Störung $\boldsymbol{W}^-(t) = \boldsymbol{w}^- \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}$ gewinnt das System die Energie $\hbar\omega$, weil $E_n = E_m + \hbar\omega$ ist.

Der Energieverlust oder -gewinn $\hbar\omega$ des betrachteten Systems (wir werden es als System I bezeichnen) erfolgt auf Kosten einer Energieänderung des Systems II, mit dem das erste in Wechselwirkung steht. Die Gesamtenergie des größeren Systems aus den beiden wechselwirkenden Systemen bleibt bei einem Übergang des Systems I aus dem Zustand m in den Zustand n unverändert.

Der Operator für die Wechselwirkung zwischen den Systemen I und II habe die Gestalt $\boldsymbol{W}^+(t) = \boldsymbol{w}^+ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$. Nach (77.6a) kann man dann die Übergangswahrscheinlichkeit dafür, daß das System I aus dem Zustand m in den Zustand n übergeht ($E_m > E_n$), in der Form

$$\widetilde{P}^{+}_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|\boldsymbol{w}^{+}|m\rangle|^2 \delta(E^+_{\mathrm{e}} - E_{\mathrm{a}}) \tag{77.8}$$

schreiben, mit

$$E_{\mathrm{a}} = E_m + E^{\mathrm{II}}_0; \tag{77.9}$$

E_m und E^{II}_0 sind die Anfangsenergien des Systems I bzw. II, es gilt also

$$E^+_{\mathrm{e}} = E_n + E^{\mathrm{II}}_0 + \hbar\omega. \tag{77.10}$$

Die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit aus dem Zustand m in den Zustand n ergibt sich aus (77.8), indem man über alle Endzustände des Gesamtsystems summiert. Wir führen die Dichte der Endzustände $\varrho(E^+_{\mathrm{e}})$ ein und ersetzen die Summation durch eine Integration; so wird

$$P^{+}_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|\boldsymbol{w}^{+}|m\rangle|^2 \varrho(E^+_{\mathrm{e}}) \tag{77.11}$$

unter der Bedingung $E^+_{\mathrm{e}} = E_{\mathrm{a}}$ oder $E_n = E_m - \hbar\omega$.

Der Wechselwirkungsoperator $\boldsymbol{W}^-(t) = \boldsymbol{w}^- \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}$ entspricht für $E_m > E_n$ den umgekehrten Übergängen aus dem Zustand n in den Zustand m. Die Anfangsenergie des Gesamtsystems ist $E_{\mathrm{a}} = E_n + E^{\mathrm{II}}_0$, und die Endenergie ist $E^-_{\mathrm{e}} = E_m + E^{\mathrm{II}}_0 - \hbar\omega$. In diesem Falle ist die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit aus dem Zustand n in den Zustand m

$$P^{-}_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m|\boldsymbol{w}^{-}|n\rangle|^2 \varrho(E^-_{\mathrm{e}}) \tag{77.12}$$

unter der Bedingung $E^-_{\mathrm{e}} = E_{\mathrm{a}}$ oder $E_m = E_n + \hbar\omega$.

§ 78. Elementare Theorie der Wechselwirkung eines quantenmechanischen Systems mit elektromagnetischer Strahlung

Die Wechselwirkung eines Teilchens mit dem Spin Null, der Masse μ und der Ladung e mit einem elektromagnetischen Feld, das durch das Vektorpotential $\mathfrak{A}$ gegeben ist, wird durch den Operator (s. § 58)

$$W(t) = -\frac{e}{\mu c}\mathfrak{A}\mathfrak{p} + \frac{e^2}{2\mu c^2}\mathfrak{A}^2 \tag{78.1}$$

beschrieben. Berechnet man die Übergangswahrscheinlichkeit unter dem Einfluß eines elektromagnetischen Feldes nach der Störungstheorie, so verwendet man dabei eine Entwicklung der Übergangswahrscheinlichkeit in eine Potenzreihe bezüglich des Parameters der Wechselwirkung (78.1). Wir gehen zu dimensionslosen Größen über (§ 146), so daß wir die Feinstrukturkonstante als diesen Parameter erhalten:

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}.$$

Dieser Parameter ist klein, und man kann sich vielfach mit der ersten Näherung der Störungstheorie begnügen. In der ersten Ordnung der Störungstheorie wird nur der erste Summand im Operator (78.1) mitgenommen. Wir bekommen deshalb

$$W(t) = -\frac{e}{\mu c}\mathfrak{A}\mathfrak{p}. \tag{78.1a}$$

Das Vektorpotential für eine ebene Welle mit dem Wellenzahlvektor $\mathfrak{k}$ und der Frequenz ω kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$\mathfrak{A} = A_0\mathfrak{u}\cos(\mathfrak{k}\mathfrak{r} - \omega t) = \frac{1}{2}A_0\mathfrak{u}\,e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}e^{i\omega t} + \frac{1}{2}A_0\mathfrak{u}\,e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}e^{-i\omega t}. \tag{78.2}$$

$\mathfrak{u}$ ist dabei der Einheitsvektor für die Polarisation der Strahlung (Richtung der elektrischen Feldstärke). Die Amplitude des Vektorpotentials wählen wir so, daß im Volumen V im Mittel N Photonen mit der Energie $\hbar\omega$, dem Wellenzahlvektor $\mathfrak{k}$ und der Polarisation $\mathfrak{u}$ vorhanden sind. Da die elektrische Feldstärke

$$\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\mathfrak{A}}{\partial t} = A_0\mathfrak{u}\frac{\omega}{c}\sin(\mathfrak{k}\mathfrak{r} - \omega t)$$

ist, erhalten wir aus der Bedingung

$$\frac{1}{V}N\hbar\omega = \frac{E^2}{4\pi} = \frac{A_0^2\omega^2}{4\pi c^2}\overline{\sin^2(\mathfrak{k}\mathfrak{r} - \omega t)} = \frac{A_0^2\omega^2}{8\pi c^2}$$

die Beziehung

$$A_0 = 2c\sqrt{\frac{2\pi\hbar N}{\omega V}}. \tag{78.3}$$

Durch Einsetzen von (78.2) in (78.1a) ergibt sich

$$W(t) = w\,e^{i\omega t} + w^\dagger e^{-i\omega t} \tag{78.4}$$

mit

$$\boldsymbol{w} = -\frac{e}{\mu}\sqrt{\frac{2\pi\hbar N}{\omega V}}\, e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}(\mathfrak{u}\mathfrak{p}). \tag{78.5}$$

Nach (77.11) ist die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Zustand m in den Zustand n unter Emission eines Strahlungsquants $\hbar\omega$ gleich

$$P^+_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar}\,|\langle n|\boldsymbol{w}|m\rangle|^2\,\varrho(E^+_e) \tag{78.6}$$

mit

$$E^+_e = E_n + E^{II}_0 + \hbar\omega \quad \text{und} \quad E_m - E_n = \hbar\omega.$$

Wir wollen uns zunächst mit dem Matrixelement in (78.6) befassen. Wir setzen den Operator $\boldsymbol{w}$ aus (78.5) ein und bekommen

$$\langle n|\boldsymbol{w}|m\rangle = -\frac{e}{\mu}\left[\frac{2\pi\hbar N}{\omega V}\right]^{1/2}\langle n|e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}(\mathfrak{u}\mathfrak{p})|m\rangle. \tag{78.7}$$

Für atomare Systeme sind die Wellenfunktionen der diskreten Zustände nur im Bereich der Atomabmessungen von Null verschieden. Die Integration in (78.7) ist daher nur für $r \leqq a$ wesentlich, wenn $a \approx 10^{-8}$ cm (Atomradius) ist. Die Wellenlängen des sichtbaren und des ultravioletten Lichtes sind bedeutend größer als die Abmessungen eines Atoms

$$ka = \frac{2\pi a}{\lambda} \sim 10^{-3}.$$

Dieselbe Beziehung ist auch für viele Arten der γ-Strahlung von Atomkernen erfüllt (für Kerne ist $a \approx 10^{-12}$ cm). Für diese Fälle kann man also die Exponentialfunktion im Matrixelement (78.7) in eine Reihe

$$\exp(-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}) = 1 - i\mathfrak{k}\mathfrak{r} + \frac{(-i\mathfrak{k}\mathfrak{r})^2}{2!} + \cdots \tag{78.8}$$

entwickeln und braucht zur Berechnung von (78.7) nur das erste Glied der Reihe zu verwenden, d. h., man kann

$$\langle n|\boldsymbol{w}|m\rangle \approx -\frac{e}{\mu}\left[\frac{2\pi\hbar N}{V\omega}\right]^{1/2}\langle n|\mathfrak{p}|m\rangle\mathfrak{u} \tag{78.9}$$

setzen.

Diese Vereinfachung bezeichnet man als *Dipolnäherung*. Falls das Matrixelement (78.9) gleich Null ist, muß man das nächste Glied in der Entwicklung (78.8) verwenden.

Durch die Beziehung

$$\langle n|\mathfrak{p}|m\rangle = \frac{i\mu}{\hbar}(E_n - E_m)\,\langle n|\mathfrak{r}|m\rangle \tag{78.10}$$

kann man das Matrixelement des Impulsoperators in (78.9) durch das Matrixelement des Ortsoperators ersetzen.

Der Beweis der Gleichung (78.10) kann leicht allgemein geführt werden. Der Hamilton-Operator sei $\boldsymbol{H}_0 = \frac{\mathfrak{p}^2}{2\mu} + U(\mathfrak{r})$. Unter Verwendung der Vertauschungsrelationen für Orts- und Impulsoperator kann man leicht die Operatorgleichung

$$\mathfrak{r}\boldsymbol{H}_0 - \boldsymbol{H}_0\mathfrak{r} = \frac{i\hbar}{\mu}\mathfrak{p}$$

herleiten. Jetzt berechnen wir die Matrixelemente beider Seiten dieser Gleichung mit den Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}_0$ und erhalten die gesuchte Beziehung

$$\frac{i\hbar}{\mu}\langle n|\mathfrak{p}|m\rangle = \langle n|\mathfrak{r}\boldsymbol{H}_0 - \boldsymbol{H}_0\mathfrak{r}|m\rangle = (E_m - E_n)\langle n|\mathfrak{r}|m\rangle .$$

Auf dieselbe Weise kann man sich von der Gültigkeit von (78.10) für Systeme aus beliebig vielen wechselwirkenden Teilchen überzeugen, wenn $\mathfrak{p} = \sum_i \mathfrak{p}_i$ und $\mathfrak{r} = \sum_i \mathfrak{r}_i$ ist.

Durch Einsetzen von (78.10) in (78.9) erhalten wir das Matrixelement für einen elektrischen Dipolübergang in Dipolnäherung

$$\langle n|\boldsymbol{w}|m\rangle = -\,i\,\omega_{nm}\sqrt{\frac{2\pi\hbar N}{\omega V}}\,(\mathfrak{u}\mathfrak{d}_{nm}), \tag{78.11}$$

wobei der Vektor

$$\mathfrak{d}_{nm} = e\langle n|\mathfrak{r}|\mathrm{m}\rangle \tag{78.12}$$

als *elektrisches Dipolmoment des Überganges $m \to n$* bezeichnet wird. Die elektromagnetische Strahlung infolge eines von Null verschiedenen Matrixelementes (78.12) heißt *elektrische Dipolstrahlung* und wird kurz als $E1$ bezeichnet.

Zur Berechnung von (78.6), d. h. der Wahrscheinlichkeit der Emission eines Quants $\hbar\omega$ pro Zeiteinheit, muß man noch die Dichte der Endzustände $\varrho(E_e^+)$ bestimmen. Die Zahl der Endzustände des Systems Atom plus äußeres elektromagnetisches Feld bei einem Übergang des Atoms in einen diskreten Zustand wird durch die Zahl der Freiheitsgrade des elektromagnetischen Feldes bestimmt. Berücksichtigt man die quantenmechanischen Eigenschaften dieses Feldes, so ergibt sich für jedes Photon mit der Energie $\varepsilon = \hbar\omega$ der Impuls $p = \varepsilon/c$. Die Zahl der Feldzustände im Volumen V mit einer bestimmten Polarisation des Photons, einem Photonenimpuls im Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega$ und mit einem Betrag im Intervall $p, p + \mathrm{d}p$ ist

$$\mathrm{d}N_p = \frac{Vp^2\,\mathrm{d}p\,\mathrm{d}\Omega}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V\varepsilon^2\,\mathrm{d}p\,\mathrm{d}\Omega}{c^2(2\pi\hbar)^3}.$$

Daher ist $\mathrm{d}p/\mathrm{d}\varepsilon = 1/c$, und die entsprechende Zustandsdichte im Energieintervall 1 ist

$$\mathrm{d}\varrho(E) = \frac{\mathrm{d}N_p}{\mathrm{d}\varepsilon} = \frac{V\omega^2\,\mathrm{d}\Omega}{(2\pi c)^3\hbar}. \tag{78.13}$$

Wir gehen mit (78.11) und (78.13) in (78.6) ein und erhalten für die Wahrscheinlichkeit der Emission eines Photons pro Zeiteinheit in den Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega$ mit der Polarisation $\mathfrak{u}$ und der Frequenz $\omega = |\omega_{nm}|$

$$\mathrm{d}P_{nm}^+ = \frac{N\omega^3}{2\pi c^3\hbar}|\mathfrak{u}\mathfrak{d}_{nm}|^2\,\mathrm{d}\Omega. \tag{78.14}$$

Der Vektor $\mathfrak{u}$ steht senkrecht auf dem Wellenzahlvektor $\mathfrak{k}$. Wir bezeichnen den Winkel zwischen $\mathfrak{k}$ und der Richtung des elektrischen Dipolmomentes $\mathfrak{d}_{nm}$ mit θ und erhalten

$$|\mathfrak{u}\mathfrak{d}_{nm}|^2 = |\mathfrak{d}_{nm}|^2 \sin^2\theta .$$

Den Ausdruck (78.14) kann man jetzt in die Gestalt

$$\mathrm{d}P_{nm}^{+} = N\frac{\omega^3|\mathfrak{d}_{nm}|^2}{2\pi c^3\hbar}\sin^2\theta\,\mathrm{d}\Omega \tag{78.14a}$$

bringen. Die Intensität der pro Zeiteinheit in den Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega$ emittierten Strahlung ergibt sich, indem man (78.14a) mit der Photonenenergie $\hbar\omega$ multipliziert:

$$\mathrm{d}J_{nm} = \frac{N\omega^4}{2\pi c^3}|\mathfrak{d}_{nm}|^2\sin^2\theta\,\mathrm{d}\Omega .$$

Gemäß dem Korrespondenzprinzip stimmt der erhaltene Ausdruck (für $N = 1$) mit der zeitlich gemittelten Energie überein, die von dem elektrischen Dipol pro Zeiteinheit in den Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega$ ausgestrahlt wird:

$$\mathfrak{d}(t) = 2\sqrt{|\mathfrak{d}_{nm}|^2}\cos\omega t .$$

Integrieren wir (78.14a) für $N = 1$ über alle Richtungen der Strahlung, so erhalten wir als Gesamtwahrscheinlichkeit für die Emission eines Photons pro Sekunde

$$P_{nm} = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3}|\mathfrak{d}_{nm}|^2 = \frac{4}{3}\left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)\left(\frac{|\mathfrak{r}_{nm}|}{c}\right)^2\omega^3 . \tag{78.15}$$

Um die Größenordnung der Übergangswahrscheinlichkeit (78.15) abzuschätzen, setzen wir $r_{nm} = a$, wo a die linearen Ausdehnungen des Systems sind; es ist dann

$$P_{nm} \approx \frac{e^2\omega}{\hbar c}\left(\frac{\omega a}{c}\right)^2 \approx \frac{\omega}{137}\left(\frac{\omega a}{c}\right)^2 . \tag{78.16}$$

Für Systeme mit Coulomb-Wechselwirkung ist $a \approx e^2/\hbar\omega$, deshalb erhalten wir

$$P_{nm} \approx \frac{\omega}{(137)^3} . \tag{78.16a}$$

Aus (78.16a) ergibt sich für die Emission optischer Frequenzen ($\omega \approx 10^{15}\ \mathrm{s}^{-1}$) die Übergangswahrscheinlichkeit pro Sekunde größenordnungsmäßig zu $10^9\ \mathrm{s}^{-1}$. Für die Emission von γ-Strahlung ($\omega \approx 10^{21}\ \mathrm{s}^{-1}$) ist $P_{nm} \approx 10^{15}\ \mathrm{s}^{-1}$.

Die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Photons (78.14) beim Übergang eines atomaren Systems aus dem Zustand m in den Zustand n ist proportional der Zahl N der Photonen pro Volumeneinheit in der elektromagnetischen Welle, die in dieses System einfällt. Der Ausdruck (78.14) heißt daher *Wahrscheinlichkeit der induzierten Lichtemission* pro Zeiteinheit.

Durch Wiederholung der obigen Überlegungen für den Operator ($\boldsymbol{w}^{\dagger}e^{-\mathrm{i}\omega t}$ (78.4) kann man die Wahrscheinlichkeit berechnen, mit der beim Übergang eines atomaren Systems aus dem Zustand n in den Zustand m pro Sekunde ein Photon

absorbiert wird. Wird das Licht mit der Polarisation $\mathfrak{u}$ aus dem Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega$ absorbiert, dann ist die entsprechende Absorptionswahrscheinlichkeit pro Sekunde

$$\mathrm{d}P_{mn}^{-} = \frac{N\omega^3}{2\pi c^3 \hbar} |\mathfrak{u}\mathfrak{d}_{mn}|^2 \,\mathrm{d}\Omega\,. \tag{78.17}$$

Befindet sich die elektromagnetische Strahlung anfänglich mit einem schwarzen Körper der Temperatur T im Gleichgewicht, dann muß die Photonenzahl N in den Formeln (78.14) und (78.17) durch den Mittelwert der Photonenzahl bei der betreffenden Temperatur

$$\bar{N} = \left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)^{-1}$$

ersetzt werden. In diesem Falle sind die Strahlungsrichtung und die Polarisation beliebig. Deshalb ist in den Formeln (78.14) und (78.15) zu summieren, damit man die Wahrscheinlichkeiten für die gesamte induzierte Emission und die gesamte Absorption der Photonen mit der Frequenz ω pro Zeiteinheit erhält:

$$P_{nm}^{+} = \bar{N}\frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\mathfrak{d}_{nm}|^2,$$

$$P_{mn}^{-} = \bar{N}\frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\mathfrak{d}_{mn}|^2.$$

Wie Einstein gezeigt hat, ist ein statistisches Gleichgewicht zwischen Strahlung und Körper nur dann möglich, wenn es neben der zur Strahlungsdichte proportionalen induzierten Emission noch eine spontane Emission gibt, die auch dann erfolgt, wenn keine äußere Strahlung vorhanden ist. Die spontane Emission wird durch die Wechselwirkung des atomaren Systems mit den Nullpunktsschwankungen des elektromagnetischen Feldes verursacht. Wie in § 136 gezeigt wird, ergibt sich die *Wahrscheinlichkeit für die spontane Emission* aus (78.14) für $N = 1$, es ist also

$$(\mathrm{d}P_{nm}^{+})_{\mathrm{sp}} = \frac{\omega^3}{2\pi c^3 \hbar} |\mathfrak{u}\mathfrak{d}_{nm}|^2 \,\mathrm{d}\Omega\,. \tag{78.18}$$

Die Gesamtwahrscheinlichkeit für die Emission eines Photons pro Sekunde bei einem Übergang $m \to n$ ist demnach durch

$$\mathrm{d}P(1+N,\, n \leftarrow N,\, m) = (1+N)\frac{\omega^3}{2\pi c^3 \hbar} |\mathfrak{u}\mathfrak{d}_{nm}|^2 \,\mathrm{d}\Omega \tag{78.19}$$

gegeben. Die Gesamtwahrscheinlichkeit für die Emission eines Quants der Frequenz ω mit beliebiger Polarisation und in eine beliebige Richtung ist pro Zeiteinheit

$$P(1+N,\, n \leftarrow N,\, m) = (1+N)\frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\mathfrak{d}_{nm}|^2.$$

In den obigen Formeln haben wir die Zustandsänderung eines Elektrons in einem atomaren System behandelt. Enthält das atomare System nicht nur ein,

sondern mehrere Elektronen, so muß man das Matrixelement für den Dipolübergang eines Elektrons durch das Matrixelement für den elektrischen Dipolübergang aller Elektronen ersetzen, d. h., man hat die Substitution

$$\mathfrak{d}_{nm} \to \sum_{i=1}^{Z} \mathfrak{d}_{nm}(i)$$

vorzunehmen, wobei Z die Zahl der Elektronen im System ist.

Das Matrixelement des vollständigen Wechselwirkungsoperators (78.1) für ein Teilchen ohne Spin der Masse μ und der Ladung e in einem elektromagnetischen Feld mit dem Vektorpotential $\mathfrak{A}$ kann in der Form

$$\langle n|\boldsymbol{W}(t)|m\rangle = \int \psi_n^* \left[-\frac{e}{\mu c} \mathfrak{A}\mathfrak{p} + \frac{e^2}{2\mu c^2} \mathfrak{A}^2 \right] \psi_m \, d\tau = \int \mathcal{L}_{nm} \, d\tau$$

geschrieben worden. Der Integrand

$$\mathcal{L}_{nm} = -\frac{1}{c} \mathfrak{A} \left\{ \frac{e\hbar}{2\mu i} [\psi_n^* \nabla \psi_m - \psi_m \nabla \psi_n^*] - \frac{e^2}{2\mu c} \mathfrak{A} \psi_n^* \psi_m \right\}$$

kann als *Dichte des Übergangsmatrixelementes* bezeichnet werden. Darin ist die Größe

$$(j_{nm})_l = -c \frac{\partial \mathcal{L}_{nm}}{\partial A_l} = \frac{e\hbar}{2\mu i} \left(\psi_n^* \frac{\partial \psi_m}{\partial x_l} - \psi_m \frac{\partial \psi_n^*}{\partial x_l} \right) - \frac{e^2}{\mu c} A_l \psi_n^* \psi_m \qquad (78.20)$$

die l-te Komponente der elektrischen Stromdichte beim Übergang $m \to n$. Für $n = m$ geht der Ausdruck (78.20) (s. (58.6)) in die l-te Komponente der elektrischen Stromdichte im Zustand n über.

Aus (78.20) ergibt sich für die Dichte des Matrixelementes

$$\mathcal{L}_{nm} = -\frac{1}{c} \sum_{l=1}^{3} \int_0^{A_l} (j_{nm})_l \, dA_l. \qquad (78.21)$$

Hängt die Stromdichte beim Übergang nicht explizit vom Vektorpotential ab, so wird aus (78.21) der einfachere Ausdruck

$$\mathcal{L}_{nm} = -\frac{1}{c} \mathfrak{A} \mathfrak{j}_{nm}. \qquad (78.21\,a)$$

Die Schreibweise (78.21) für das Matrixelement ist deshalb zweckmäßig, weil sie auch für Teilchen mit Spin verwendet werden kann, wenn man den Stromdichtevektor für die betreffenden Teilchen einsetzt. Für Teilchen mit dem Spin 1/2 zum Beispiel muß der Stromdichtevektor für den Übergang in nichtrelativistischer Näherung als (s. (65.13))

$$\mathfrak{j}_{nm} = \frac{e\hbar}{2\mu i} [\varphi_n^\dagger \nabla \varphi_m - (\nabla \varphi_n^\dagger) \varphi_m] - \frac{e^2 \mathfrak{A}}{\mu c} \varphi_n^\dagger \varphi_m - \frac{e\hbar}{2\mu} [(\varphi_n^\dagger \boldsymbol{\sigma} \varphi_m) \times \nabla] \qquad (78.22)$$

gewählt werden, wobei φ zweikomponentige Funktionen sind.

Das Matrixelement (78.21) für die reine Spinwechselwirkung ist demnach

$$\langle n|\boldsymbol{w}_{\mathrm{sp}}|m\rangle = \frac{e\hbar}{2\mu c}\langle n|\boldsymbol{\sigma}[\nabla \times \mathfrak{A}]|m\rangle. \tag{78.23}$$

§ 79. Auswahlregeln für die Emission und Absorption von Licht. Multipolstrahlung

Nach (78.17) und (78.19) ist die Wahrscheinlichkeit für die Absorption und Emission elektrischer Dipolstrahlung pro Zeiteinheit dem Quadrat der Projektion des Matrixelementes für das Dipolmoment auf die Richtung der Polarisation des Photons proportional

$$\mathfrak{u}\mathfrak{d}_{ba} \equiv \mathfrak{u}\langle b|e\mathfrak{r}|a\rangle. \tag{79.1}$$

Der Zahlenwert dieses Matrixelementes hängt von den Wellenfunktionen des Systems ab, in dem die Übergänge vor sich gehen. Für Systeme mit einem kugelsymmetrischen Feld wird die Winkelabhängigkeit der Wellenfunktionen des Anfangs- und des Endzustandes durch die Kugelfunktionen gegeben, d. h.,

$$\begin{aligned} |a\rangle &= R_a(r)\, Y_{l_a m_a}(\theta\varphi); \\ |b\rangle &= R_b(r)\, Y_{l_b m_b}(\theta\varphi). \end{aligned} \tag{79.2}$$

l_a, m_a, l_b und m_b sind die Quantenzahlen für das Quadrat des Drehimpulses und dessen Projektion auf die z-Achse für Anfangs- (a) und Endzustand (b). Der Spinzustand ändert sich bei einem elektrischen Dipolübergang nicht. Wir haben daher die Spinfunktionen bei der Definition der Zustände $|a\rangle$ und $|b\rangle$ nicht aufgeschrieben. Wegen der einfachen Winkelabhängigkeit der Wellenfunktionen (79.2) kann man ganz allgemein die Zustände angeben, für die die Matrixelemente (79.1) von Null verschieden sind. Die Bedingungen, unter denen Emission und Absorption elektrischer Dipolstrahlung möglich ist, werden als *Auswahlregeln für die elektrische Dipolstrahlung* bezeichnet. Wir wollen diese Auswahlregeln jetzt herleiten. Der Einheitsvektor $\mathfrak{u}$ für die Polarisation des Photons zeige in z-Richtung; dann ist

$$\mathfrak{u}_z\mathfrak{r} = z = r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\, Y_{1,0}(\theta\varphi).$$

Diesen Wert und (79.2) setzen wir in (79.1) ein und erhalten

$$\mathfrak{u}_z\mathfrak{d}_{ba} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}\int R_b R_a r^3\,\mathrm{d}r \int Y^*_{l_b,\,m_b} Y_{1,0} Y_{l_a,\,m_a}\,\mathrm{d}\Omega. \tag{79.3}$$

Auf Grund der Orthogonalitätseigenschaften der Kugelfunktionen und der Gleichung

$$Y_{1,0} Y_{l_a,\,m_a} = A Y_{l_a+1,\,m_a} + B Y_{l_a-1,\,m_a}$$

(A und B sind von l_a und m_a abhängige Koeffizienten) überzeugen wir uns, daß (79.3) nur dann von Null verschieden ist, wenn die Bedingungen

$$l_b = l_a \pm 1, \quad m_a = m_b \tag{79.4}$$

(Auswahlregeln) erfüllt sind.

Es ist bequemer, die beiden Linearkombinationen $\mathfrak{u}_x \pm i\mathfrak{u}_y$ für die beiden möglichen zirkularen Polarisationen der Photonen zu behandeln, als die beiden anderen Richtungen des Polarisationsvektors $\mathfrak{u}_x$ und $\mathfrak{u}_y$ getrennt zu untersuchen. Unter Verwendung von

$$\left.\begin{aligned} (\mathfrak{u}_x + i\mathfrak{u}_y)\,\mathfrak{r} &= x + iy = -r\sqrt{\frac{8\pi}{3}}\,Y_{1,1}, \\ (\mathfrak{u}_x - i\mathfrak{u}_y)\,\mathfrak{r} &= x - iy = r\sqrt{\frac{8\pi}{3}}\,Y_{1,-1} \end{aligned}\right\} \tag{79.5}$$

erhalten wir die folgenden Gleichungen als Auswahlregeln für die Emission und Absorption zirkular polarisierter Photonen:

$$l_b = l_a \pm 1, \quad m_b = m_a \pm 1. \tag{79.6}$$

Sind die Auswahlregeln (79.4) oder (79.6) nicht erfüllt, so ist eine elektrische Dipolstrahlung unmöglich. In diesem Falle kann ein Übergang aus dem Zustand a in den Zustand b durch Emission einer allgemeineren Art von Strahlung erfolgen, wenn man im Matrixelement (78.7) die nächsten Glieder der Entwicklung (78.8) berücksichtigt. Nimmt man zum Beispiel das zweite Glied der Entwicklung (78.8) mit, so wird das Matrixelement (78.7) proportional zu

$$M = \langle b|(\mathfrak{k}\mathfrak{r})\,(\mathfrak{u}\mathfrak{p})|a\rangle.$$

Der Vektor $\mathfrak{u}$ soll in y-Richtung zeigen, $\mathfrak{k}$ in x-Richtung. Das Matrixelement M kann dann umgeformt werden in

$$M_z = -ik\hbar\left\langle b\left|x\frac{\partial}{\partial y}\right|a\right\rangle = -\frac{i}{2}k\hbar\left\{\left\langle b\left|x\frac{\partial}{\partial y} + y\frac{\partial}{\partial x}\right|a\right\rangle + \left\langle b\left|x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right|a\right\rangle\right\}.$$

$|a\rangle$ und $|b\rangle$ seien Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}_0$. Mit Hilfe der Operatorgleichung

$$xy\boldsymbol{H}_0 - \boldsymbol{H}_0 xy = \frac{\hbar^2}{\mu}\left(x\frac{\partial}{\partial y} + y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

können wir nun den Zusammenhang zwischen den Matrixelementen finden:

$$\left\langle b\left|x\frac{\partial}{\partial y} + y\frac{\partial}{\partial x}\right|a\right\rangle = \frac{\mu}{\hbar^2}(E_a - E_b)\,\langle b|xy|a\rangle.$$

Denkt man ferner an die Beziehung $-i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = \boldsymbol{L}_z$, so kann man das Matrixelement M_z in die Gestalt

$$M_z = -\frac{1}{2}ik\omega_{ab}\mu\langle b|xy|a\rangle + \frac{k}{2}\langle b|\boldsymbol{L}_z|a\rangle \tag{79.7}$$

bringen. Für die anderen Richtungen von $\mathfrak{u}$ und $\mathfrak{k}$ finden wir in gleicher Weise

$$\left.\begin{aligned} M_x &\equiv -ik\hbar\left\langle b\left|y\frac{\partial}{\partial z}\right|a\right\rangle = -ik\omega_{ab}\mu\langle b|yz|a\rangle + \frac{k}{2}\langle b|\boldsymbol{L}_x|a\rangle, \\ M_y &\equiv -ik\hbar\left\langle b\left|z\frac{\partial}{\partial x}\right|a\right\rangle = -ik\omega_{ab}\mu\langle b|zx|a\rangle + \frac{k}{2}\langle b|\boldsymbol{L}_y|a\rangle. \end{aligned}\right\} \tag{79.8}$$

Die Produkte xy, yz und zx drücken wir durch Kugelfunktionen aus und können zeigen, daß die Matrixelemente

$$\langle b|xy|a\rangle, \quad \langle b|zy|a\rangle, \quad \langle b|zx|a\rangle$$

nur dann von Null verschieden sind, wenn die Auswahlregeln

$$\left.\begin{array}{c} l_b = l_a, \quad |l_a \pm 2| \quad \text{für} \quad l_a \neq 0; \quad l_b = 2 \quad \text{für} \quad l_a = 0, \\ m_b - m_a = 0, \quad \pm 1, \pm 2 \end{array}\right\} \tag{79.9}$$

erfüllt sind. Ist das der Fall, so liegt die sogenannte *elektrische Quadrupolstrahlung* vor.

Die bei Übergängen mit den Matrixelementen

$$\langle b|\boldsymbol{L}_z|a\rangle, \quad \langle b|\boldsymbol{L}_y|a\rangle \quad \text{und} \quad \langle b|\boldsymbol{L}_x|a\rangle \tag{79.10}$$

emittierte Strahlung wird als *magnetische Dipolstrahlung* bezeichnet.

Für Systeme mit einem kugelsymmetrischen Potential werden Anfangs- und Endzustand durch die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{L}_z$ beschrieben. Für $|b\rangle \neq |a\rangle$ haben wir daher $\langle b|\boldsymbol{L}_z|a\rangle = 0$. Die Operatoren $\boldsymbol{L}_x$ und $\boldsymbol{L}_y$ lassen die Radialfunktion und die Quantenzahl l unverändert, ändern aber (s. § 40) die Quantenzahl m um ± 1. In einem kugelsymmetrischen Feld haben aber Zustände, die sich nur durch den Wert von m unterscheiden, die gleiche Energie. Deshalb sind Übergänge zwischen diesen Zuständen von keiner Emission oder Absorption von Energie begleitet. Für ein Atom in einem äußeren Magnetfeld werden die Energieniveaus von der magnetischen Quantenzahl m abhängen. In diesem Falle sind M1-Übergänge zwischen zwei Zeemann-Komponenten der Feinstrukturniveaus ($\Delta l = 0$, $\Delta m = \pm 1$) möglich. Diese Übergänge kann man zur Messung der Zeemann-Aufspaltung verwenden. In einem System mit nicht kugelsymmetrischem Potential ist der Bahndrehimpuls kein Integral der Bewegung, die Matrixelemente (79.10) können deshalb von Null verschieden sein. Bei Systemen mit großer Spin-Bahn-Wechselwirkung (Atomkerne) können die Matrixelemente (79.10) auch für M1-Übergänge eine Rolle spielen. Ist aber ein Spin vorhanden, dann muß man beachten, daß die M1-Übergänge auch durch den Spinoperator verursacht werden können. Für $\mathfrak{A} = \frac{1}{2} A_0 \mathfrak{u} \exp i(\omega t - \mathfrak{k}\mathfrak{r})$ kann man die Matrixelemente für diese Übergänge nach (78.23) in der Form

$$\langle b|\boldsymbol{w}_{\text{sp}}|a\rangle = \frac{\mathrm{i}e\hbar A_0}{4\mu c} \langle b|\boldsymbol{\mathfrak{s}}[\mathfrak{k} \times \mathfrak{u}]\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathfrak{k}\mathfrak{r}}|a\rangle \tag{79.11}$$

schreiben. Läßt man die Spin-Bahn-Wechselwirkung unberücksichtigt und ist die Wellenlänge der Strahlung bedeutend größer als die Ausdehnungen des Systems, so liefert das erste Glied in der Reihenentwicklung von $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathfrak{k}\mathfrak{r}}$ keinen Beitrag zum Matrixelement (79.11), weil die Ortsfunktionen der Zustände $|a\rangle$ und $|b\rangle$ orthogonal sind; deshalb ist

$$\langle b|\boldsymbol{w}_{\text{sp}}|a\rangle = \frac{e\hbar A_0}{4\mu c} \langle b|(\boldsymbol{\mathfrak{s}}[\mathfrak{k} \times \mathfrak{u}])(\mathfrak{k}\mathfrak{r})|a\rangle. \tag{79.12}$$

Das Verhältnis von (79.12) zum Matrixelement des elektrischen Dipolüberganges

$$\langle b|\boldsymbol{w}|a\rangle_{E1} = \frac{i\omega e A_0}{2c} \langle b|\mathrm{ur}|a\rangle$$

ist größenordnungsmäßig

$$\frac{\langle b|\boldsymbol{w}_{sp}|a\rangle_{M1}}{\langle b|\boldsymbol{w}|a\rangle_{E1}} \approx \frac{\hbar k^2}{\mu\omega} = \frac{\hbar k}{\mu c}. \tag{79.12a}$$

Für die Emission von Photonen sichtbaren Lichtes ($k \approx 10^5\ \mathrm{cm}^{-1}$) durch atomare Systeme ($\hbar/\mu c \approx 10^{-11}$ cm) ist dieses Verhältnis 10^{-6}. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist dem Quadrat des Matrixelementes proportional; demzufolge haben M1-Übergänge infolge des Spinoperators eine 10^{12}mal kleinere Wahrscheinlichkeit als die elektrischen Dipolübergänge. Ist eine Spin-Bahn-Wechselwirkung vorhanden, dann werden die M1-Übergänge gleichzeitig von den Operatoren für den Bahn- und für den Spindrehimpuls verursacht. In diesem Falle gelten die Auswahlregeln (79.16).

Nach der klassischen Elektrodynamik wird die elektrische Dipolstrahlung durch zeitlich veränderliche elektrische Dipole emittiert. Die magnetische Feldstärke steht dabei immer senkrecht auf der Fortpflanzungsrichtung der Welle. Die elektrische Feldstärke kann in der Nähe des Dipols auch eine Komponente parallel zur Fortpflanzungsrichtung haben. Die magnetische Dipolstrahlung wird durch veränderliche magnetische Dipole emittiert, d. h. durch veränderliche Kreisströme. In diesem Falle steht die elektrische Feldstärke immer senkrecht auf der Fortpflanzungsrichtung, und die magnetische Feldstärke kann eine longitudinale Komponente haben.

Die Auswahlregeln (79.4), (79.6) und (79.9) für die Emission und Absorption von Photonen elektrischer Dipol- und Quadrupolstrahlung sind Folgerungen aus den Erhaltungssätzen der Parität (Π), des Betrages des Gesamtdrehimpulses (J) und dessen Projektion auf die z-Achse. Für die Photonen der elektrischen Dipolstrahlung ist das Symbol E1 gebräuchlich. Diese Photonen haben den Drehimpuls $J = 1$ und negative Parität ($\Pi(\mathrm{E1}) = -1$). Auf Grund der Erhaltungssätze für Parität und Drehimpuls ändert sich in einem atomaren (oder nuklearen) System bei Emission und Absorption von Photonen der elektrischen Dipolstrahlung der Gesamtdrehimpuls um 1, und es ändert sich die Parität des Zustandes.

Die Photonen der elektrischen Quadrupolstrahlung bezeichnet man mit dem Symbol E2. Sie haben den Gesamtdrehimpuls $J = 2$ und positive Parität. Bei Emission und Absorption solcher Photonen ändert sich die Parität deshalb nicht, und der Gesamtdrehimpuls verändert sich um 2,

$$|j_a - 2| \leqq j_b \leqq j_a + 2,$$

wenn j_a und j_b die Drehimpulse des Anfangs- bzw. des Endzustandes sind. In den einfachsten Fällen, in welchen die Zustände durch die Quantenzahlen l charakterisiert werden, reduziert sich diese Forderung auf die Auswahlregeln (79.9). Im allgemeinen Fall haben die Photonen EJ der elektrischen Multipolstrahlung den Drehimpuls J und die Parität $\Pi(EJ) = (-1)^J$, wodurch die entsprechenden Auswahlregeln bestimmt werden.

Man kann die Photonen als Teilchen mit der Ruhmasse Null ansehen, die sich mit Lichtgeschwindigkeit bewegen. Wie in § 135 gezeigt wird, werden die Photonen durch die Energie $\hbar\omega$, den Gesamtdrehimpuls J und die Parität charakterisiert. Der kleinste Wert des Gesamtdrehimpulses eines Photons (in Einheiten $\hbar$) ist der *Spin des Photons*. Da der kleinste Wert für den Drehimpuls eines Photons 1 ist, kann man sagen, daß der Spin des Photons 1 ist.

Der Gesamtdrehimpuls eines Photons ist die Vektorsumme aus dem Bahndrehimpuls L und dem Spindrehimpuls $S = 1$. Photonen mit einem bestimmten J-Wert können deshalb drei verschiedene Bahndrehimpulse haben:

$$L = J + 1, \quad J - 1, \quad J. \tag{79.13}$$

Da die Photonen Quanten eines Vektorfeldes sind, ist ihre Parität

$$\Pi_\Phi = (-1)^{L+1}. \tag{79.14}$$

Wie in § 135 gezeigt wird, können Photonen mit einem bestimmten Drehimpuls in zwei Arten unterteilt werden: in *Photonen der elektrischen Strahlung EJ* und in *Photonen der magnetischen Strahlung MJ*. Der Bahndrehimpuls von Photonen der magnetischen Strahlung ist gleich dem Gesamtdrehimpuls, d. h., es liegt in (79.13) der Fall $L = J$ vor. Nach (79.14) haben die Photonen der magnetischen Strahlung MJ dann die Parität

$$\Pi(\mathrm{M}J) = (-1)^{J+1}. \tag{79.15}$$

Bei Emission und Absorption von Photonen der magnetischen Dipolstrahlung ($J = 1$) müssen daher im allgemeinen die Auswahlregeln

$$|j_a - 1| \leqq j_b \leqq j_a + 1 \text{ und keine Paritätsänderung} \tag{79.16}$$

gelten. Ist der Zustand des Systems durch ein Teilchen bestimmt, dann können die Auswahlregeln (79.16) erfüllt werden, wenn sich der Bahndrehimpuls des Teilchens nicht ändert und die Richtung des Spins verändert wird, d. h. durch „Umklappen“ des Spins.

Für die Emission und Absorption der magnetischen Quadrupolstrahlung müssen nach (79.15) die Auswahlregeln gelten:

$$|j_a - 2| \leqq j_b \leqq j_a + 2 \text{ und Paritätsänderung.}$$

Die Photonen der elektrischen Dipolstrahlung haben den Bahndrehimpuls $L = 0$ und $L = 2$. Nach (79.14) ist ihre Parität negativ. Die Photonen der elektrischen Quadrupolstrahlung haben ebenfalls keinen bestimmten Bahndrehimpuls, weil die Strahlung durch eine Linearkombination der beiden Zustände mit $L = 1$ und $L = 3$ dargestellt wird, d. h., es liegen die ersten beiden Möglichkeiten von (79.13) vor. Nach (79.14) hat aber die Parität einen bestimmten Wert, sie ist positiv. Auch die Photonen der elektrischen Strahlung für $J \geqq 3$ haben keinen bestimmten Drehimpuls, sondern sie werden durch eine Linearkombination der Zustände mit $L = J \pm 1$ charakterisiert. Die Parität der Photonen der EJ-Strahlung ist dabei $\Pi(\mathrm{E}J) = (-1)^J$.

Aus der Tatsache, daß der Drehimpuls eines Photons nicht kleiner als 1 sein kann, erhalten wir noch eine wichtige Auswahlregel: Übergänge zwischen

Zuständen mit dem Gesamtdrehimpuls Null (sogenannte 0-0-Übergänge) unter Emission oder Absorption eines Photons sind verboten.

Zur Abschätzung der Matrixelemente für die Multipolstrahlungen entwickelt man in den Matrixelementen (78.7) und (79.11) $\exp(-i\mathfrak{k}\mathfrak{r})$ besser nicht in eine Potenzreihe, sondern nach Legendreschen Polynomen:

$$\exp(-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}) = \sum_{L=0}^{\infty} (-i)^L j_L(kr)\, P_L(\cos\theta), \tag{79.17}$$

θ ist der Winkel zwischen $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{r}$; $j_L(kr)$ ist die sphärische Bessel-Funktion erster Art von der Ordnung L; in der Näherung für lange Wellen haben wir für diese Funktion den asymptotischen Ausdruck

$$j_L(kr) = \frac{(kr)^L}{1\cdot 3\cdot 5\ldots(2L+1)}, \quad kr \ll 1.$$

Der Emission und Absorption von Photonen der MJ-Strahlung entspricht in dieser Reihe der Summand mit $L = J$, zur Emission und Absorption von Photonen der EJ-Strahlung gehören die Glieder mit $L = J \pm 1$.

In der Reihe (79.17) enthalten die Summanden mit $L \neq 0$ den Faktor $(kr)^L$. Die entsprechenden Matrixelemente unterscheiden sich daher vom Matrixelement für einen elektrischen Dipolübergang ($L = 0$) durch einen Faktor $(ka)^L$. wenn a die Ausdehnungen des atomaren Systems sind. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist deshalb ungefähr gleich der Übergangswahrscheinlichkeit für einen elektrischen Dipolübergang, multipliziert mit $(ka)^{2L}$. Für $ka \approx 10^{-2}$ ist die Übergangswahrscheinlichkeit, die dem Matrixelement mit $L = 4$ entspricht, 10^{16}mal kleiner als die Wahrscheinlichkeit für einen elektrischen Dipolübergang.

Höhere Multipolstrahlungen werden relativ häufig bei Atomkernen und sehr selten bei Atomen beobachtet. Dieser Unterschied ist in der Eigenart der Energiespektren begründet. Bei Atomen unterscheiden sich benachbarte angeregte Zustände im Gesamtdrehimpuls selten um mehr als 1. In Atomkernen dagegen kann sich der Drehimpuls des ersten angeregten Zustandes vom Grundzustand um mehrere Einheiten unterscheiden. Zum Beispiel haben alle Kerne mit gerader Neutronen- und gerader Protonenzahl im Grundzustand $j = 0$. Der erste angeregte Zustand solcher Kerne hat gewöhnlich $j = 2$. Die beiden Zustände haben entgegengesetzte Parität, deshalb müssen die elektromagnetischen Übergänge zwischen ihnen E2-Übergänge sein (elektrische Quadrupolübergänge). Bei einigen Atomkernen, zum Beispiel bei $^{87}_{39}$Y, $^{89}_{39}$Y, $^{69}_{30}$Zn, $^{71}_{32}$Ge, $^{91}_{41}$Nb, $^{95}_{43}$Te u. a., ist der Drehimpuls j des ersten angeregten Zustandes vom Drehimpuls j des Grundzustandes um 4 verschieden, und die beiden Zustände haben verschiedene Parität. Für diese Kerne entspricht die niedrigste Multipolstrahlung M4.

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung der Nukleonen in den Atomkernen beträgt etwa 10% der gesamten Wechselwirkung, d. h., sie ist viel stärker als die entsprechende Wechselwirkung für die Elektronen. Die Abschätzung (79.12a) für das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten der M1- und E1-Übergänge, die durch getrennte Behandlung des Spinoperators gewonnen wurde, ist daher für Atomkerne unbrauchbar. In Atomkernen kann die Wahrscheinlichkeit für M1-Übergänge sehr beträchtlich sein.

Magnetische Dipolstrahlung (M1) kann auch von Atomen bei Übergängen zwischen Zuständen mit demselben l-Wert und $\Delta j = \pm 1$ beobachtet werden. Diese Übergänge sind zwischen den Komponenten eines Feinstrukturmultipletts möglich, zum Beispiel Übergänge der Art $2p_{1/2} \leftrightarrow 2p_{3/2}$. Die Frequenzen dieser Übergänge sind sehr klein, deshalb liegt die entsprechende Strahlung im Mikrowellen- oder Hochfrequenzbereich, aber nicht im optischen Bereich. Wegen der schwachen Spin-Bahn-Kopplung ist die Wahrscheinlichkeit für solche Übergänge sehr gering. Optische M1-Übergänge können auch zwischen den Komponenten verschiedener Feinstrukturmultipletts vorkommen, wenn die entsprechenden Zustände die gleiche Parität haben. Auf Grund der geringen Emissionswahrscheinlichkeit von M1-Quanten unter gewöhnlichen Bedingungen verliert ein Atom seine Anregungsenergie in Wechselwirkungen mit anderen Atomen (inelastischen Stößen) strahlungslos. In stark verdünnten Gasen (interstellaren Nebeln) sind Stöße zwischen Atomen sehr selten. In diesem Falle kann das Atom seine Anregungsenergie nur durch Emission eines M1-Quants abgeben (wenn die Emission von E1-Photonen verboten ist). Diese magnetische Dipolstrahlung wird tatsächlich bei Übergängen in Atomen eines interstellaren Gases beobachtet (Glimmlinien der Nebel; hier entspricht die magnetische Dipolstrahlung Übergängen in zweifach ionisierten Sauerstoffatomen).

Die Intensitätsverteilung der Multipolstrahlungen EJ und MJ über die Winkel ist von der Art der Strahlung (elektrische oder magnetische) unabhängig, sie wird durch die Werte von J und m bestimmt, $m = m_b - m_a$; m_a und m_b sind die magnetischen Quantenzahlen für den Anfangs- bzw. Endzustand. Die Winkelverteilung der Strahlung ist durch die Funktion (s. [47], § 78)

$$F_{Jm}(\theta) = \sum_{p=1,\,-1} |D^J_{mp}(\varphi\theta\gamma)|^2 \tag{79.18}$$

gegeben. Darin sind θ der Winkel zwischen der Strahlrichtung und der z-Achse, auf die die magnetischen Quantenzahlen m_a und m_b bezogen werden, D^J_{mp} die in § 43 definierten verallgemeinerten Kugelfunktionen, die von den Eulerschen Winkeln φ, θ und γ abhängen.

Die Funktion (79.18) hat die folgenden Eigenschaften:

$$F_{Jm}(\theta) = F_{Jm}(\pi - \theta), \tag{79.19}$$

$$F_{Jm}(\theta) = F_{J,\,-m}(\theta); \quad \sum_{m=-J}^{J} F_{Jm}(\theta) \quad \text{unabhängig von } \theta;$$

$$\int F_{Jm}(\theta)\, \mathrm{d}\Omega \quad \text{unabhängig von } m.$$

Aus (79.19) und den Eigenschaften der Funktionen D^J_{mp} folgt, daß $F_{Jm}(\theta)$ ein Polynom in $\cos^2\theta$ mit dem maximalen Grad J ist, d. h.

$$F_{Jm}(\theta) = \sum_{k=0}^{J} a_k^{(m)} \cos^{2k}\theta .$$

Insbesondere gilt für Dipolstrahlung

$$F_{10} = \sin^2\theta, \; F_{1,\,\pm 1} = \frac{1}{2}(1 + \cos^2\theta).$$

Für Quadrupolstrahlung ist

$$F_{20} = 3\sin^2\theta\cos^2\theta, \; F_{2,\,\pm 2} = \frac{1}{2}\sin^2\theta\,(1 + \cos^2\theta) \quad \text{usw.}$$

§ 80. Lebensdauer angeregter Zustände und Breite der Energieniveaus

Da ein System aus einem bestimmten angeregten Zustand spontan in niedrigere Energiezustände übergehen kann, darf man angeregte Zustände nicht als streng stationäre Zustände ansehen. Ist die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit in alle niedrigeren Zustände klein, so nennt man den betreffenden angeregten Zustand beinahe stationär oder *quasistationär*.

Ein quasistationärer Zustand wird durch ein *Zerfallsgesetz* $\mathscr{L}(t)$ charakterisiert. Die Funktion $\mathscr{L}(t)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, das System nach der Zeit t immer noch in dem betreffenden angeregten Zustand zu finden. Nach genügend großen Zeiten (im Vergleich zur charakteristischen Zeit für den betreffenden Zustand) hat das „Zerfalls“-Gesetz für einen angeregten Zustand die Form einer Exponentialfunktion:

$$\mathscr{L}(t) = \mathrm{e}^{-\Gamma t}. \tag{80.1}$$

Die Größe $T = \Gamma^{-1}$ hat die Dimension einer Zeit und wird als *Lebensdauer* des angeregten Zustandes bezeichnet.

Zur Berechnung der Lebensdauer angeregter Zustände wollen wir das Gleichungssystem (74.5) genauer betrachten. Wir suchen eine Lösung des Systems

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}a_n}{\mathrm{d}t} = \sum_{n' \neq n} \langle n|\boldsymbol{W}(t)|n'\rangle\, a_{n'}(t) \exp\,(\mathrm{i}\,\omega_{nn'}t) \tag{80.2}$$

mit den Anfangsbedingungen

$$a_n(0) = \delta_{nm}. \tag{80.3}$$

Wir formen (80.2) um, indem wir die Gleichung für a_m herausnehmen:

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}a_m(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_{n \neq m} \langle m|\boldsymbol{W}(t)|n\rangle\, a_n(t)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mn}t}, \tag{80.4}$$

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}a_n(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_{n' \neq n} \langle n|\boldsymbol{W}(t)|n'\rangle\, a_{n'}(t)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{nn'}t} \quad \text{für} \quad n \neq m. \tag{80.5}$$

(80.4) bestimmt die Änderung der Amplitude des Anfangszustandes. Damit das Zerfallsgesetz mit (80.1) übereinstimmt, muß

$$\mathscr{L}(t) \equiv |a_m(t)|^2 = \mathrm{e}^{-\Gamma t} \tag{80.6}$$

sein, wobei $1/\Gamma$ die geeignet definierte Lebensdauer des Zustandes ist. Damit (80.6) erfüllt ist, braucht nur

$$a_m(t) = \exp\left(-\frac{1}{2}\Gamma t\right) \tag{80.7}$$

gesetzt zu werden. Zur Berechnung der Koeffizienten $a_n(t)$ $(n \neq m)$ sind in § 74 auf der rechten Seite der Gleichungen (74.5) die Anfangswerte eingesetzt worden, d. h., es wurde ersetzt

$$a_{n'}(t) \to a_{n'}(0) = \delta_{n'm}.$$

Wie man aus (80.7) ersieht, ist eine solche Näherung nur für nicht sehr große Zeiten gerechtfertigt, wenn $\Gamma t \ll 1$ ist. Wir wollen Lösungen von (80.5) für Zeiten mit $\Gamma t \approx 1$ erhalten. Dazu setzen wir, WEISSKOPF und WIGNER [40] folgend, auf den rechten Seiten der Gleichungen (80.5) nicht die Anfangswerte, sondern die Werte

$$a_{n'}(t) = \delta_{n'm} \exp\left(-\frac{1}{2}\Gamma t\right)$$

ein. Durch Verwendung von (80.7) erhalten dann die Gleichungen (80.4) und (80.5) die Gestalt

$$\left.\begin{aligned} -\mathrm{i}\hbar\Gamma &= 2\sum_{n\neq m} \langle m|\boldsymbol{W}(t)|n\rangle\, a_n(t) \exp\left\{\mathrm{i}\left[\omega_{mn} - \frac{\mathrm{i}}{2}\Gamma\right]t\right\}, \\ \mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_n}{\mathrm{d}t} &= \langle n|\boldsymbol{W}(t)|m\rangle \exp\left\{\mathrm{i}\left[\omega_{nm} + \frac{\mathrm{i}}{2}\Gamma\right]t\right\} \quad \text{für} \quad n \neq m, \end{aligned}\right\} \tag{80.8}$$

mit

$$\boldsymbol{W}(t) = \boldsymbol{w}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} + \boldsymbol{w}^{\dagger}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}, \tag{80.9}$$

wobei w durch (78.5) gegeben ist.

Es kann nur dann spontane Übergänge aus dem Zustand m in den Zustand n geben, wenn $E_n < E_m$ ist. Diese Bedingung kann man kurz als Ungleichung $n < m$ schreiben. In (80.8) braucht man daher nur die Werte $n < m$ zu berücksichtigen.

Wir setzen (80.9) in (80.8) ein, beachten, daß für $n < m$

$$\langle n|\boldsymbol{W}(t)|m\rangle = \langle n|\boldsymbol{w}|m\rangle\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t},$$

$$\langle m|\boldsymbol{W}(t)|n\rangle = \langle n|\boldsymbol{W}(t)|m\rangle^* = \langle n|\boldsymbol{w}|m\rangle^*\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}$$

gilt, und erhalten

$$-\mathrm{i}\hbar\Gamma = 2\sum_{n<m} \langle n|\boldsymbol{w}|m\rangle^* \exp\left\{\mathrm{i}\left[\omega_{mn} - \omega - \frac{\mathrm{i}}{2}\Gamma\right]t\right\} a_n(t), \tag{80.10}$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_n}{\mathrm{d}t} = \langle n|\boldsymbol{w}|m\rangle \exp\left\{\mathrm{i}\left[\omega_{nm} + \omega + \frac{\mathrm{i}}{2}\Gamma\right]t\right\} \quad \text{für} \quad n \neq m. \tag{80.11}$$

Mit den Anfangsbedingungen und $\omega_{mn} = -\omega_{nm} > 0$ folgt aus der Gleichung (80.11)

$$a_n(t) = \langle n|\boldsymbol{w}|m\rangle \frac{1 - \exp\left\{\mathrm{i}\left(\omega - \omega_{mn} + \frac{\mathrm{i}}{2}\Gamma\right)t\right\}}{\hbar\left(\omega - \omega_{mn} + \frac{\mathrm{i}}{2}\Gamma\right)}, \quad n \neq m. \tag{80.12}$$

Diesen Ausdruck setzen wir in (80.10) ein und bekommen eine Gleichung für die Größe Γ bei der Emission von Photonen einer bestimmten Frequenz ω

$$\Gamma = \frac{2\mathrm{i}}{\hbar^2}\sum_{n<m} |\langle n|\boldsymbol{w}|m\rangle|^2 \frac{\exp\left\{\mathrm{i}\left(\omega_{mn} - \omega - \frac{\mathrm{i}}{2}\Gamma\right)t\right\} - 1}{\left(\omega - \omega_{mn} + \mathrm{i}\frac{\Gamma}{2}\right)}.$$

Der erhaltene Ausdruck muß noch über alle Zustände der emittierten Photonen integriert werden. $\varrho(\varepsilon)\,d\varepsilon$ sei die Zahl der Photonenzustände mit der Energie $\varepsilon = \hbar\omega$ im Intervall ε, $\varepsilon + d\varepsilon$; damit wird

$$\Gamma = \frac{2i}{\hbar} \sum_{n<m} \int_0^\infty |\langle n|\boldsymbol{w}|m\rangle|^2 \varrho(\varepsilon) \frac{\exp\left\{-i\left(\varepsilon - \hbar\omega_{mn} + \frac{i}{2}\Gamma\hbar\right)\frac{t}{\hbar}\right\} - 1}{\left(\varepsilon - \hbar\omega_{mn} + \frac{i}{2}\Gamma\hbar\right)}\, d\varepsilon .$$

Uns interessiert nur der Realteil von Γ (der Imaginärteil von Γ bewirkt eine Frequenzverschiebung). Für genügend großes t ist (s. Anhang (A.19))

$$\operatorname{Im} \int \varrho(\varepsilon) \frac{\exp\{-i(\varepsilon - a + ib)\,t\} - 1}{\varepsilon - a + ib}\, d\varepsilon = -\,i\pi\varrho(a).$$

Daher erhalten wir endgültig

$$\Gamma = \sum_{n \neq m} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|\boldsymbol{w}|m\rangle|^2 \varrho(E_m - E_n). \tag{80.13}$$

In (80.13) wird über alle Zustände des atomaren Systems mit Energien $E_n < E_m$ summiert; $\varrho(E_m - E_n)$ ist die Dichte der Zustände der emittierten Photonen mit der Energie $\hbar\omega = E_m - E_n$.

Jeder Summand in der Formel (80.13) entspricht nach (77.11) der Übergangswahrscheinlichkeit aus dem m-ten in den n-ten Zustand pro Zeiteinheit. Die Größe Γ, die der reziproken Lebensdauer des Zustandes m proportional ist, ist also gleich der Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit in alle Zustände mit einer kleineren Energie als E_m.

Mit Hilfe von (80.13) kann man die Lebensdauer angeregter Zustände berechnen. Die Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes ist der Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit aus diesem Zustand in den Grundzustand umgekehrt proportional. Die Lebensdauer angeregter Atomzustände ist von der Größenordnung 10^{-8} bis 10^{-9} s. Zum Beispiel ist die Lebensdauer des $2\,p_{1/2}$-Zustandes im Wasserstoffatom $T = 1/\Gamma = 1{,}595 \cdot 10^{-9}$ s. Der $2\,s_{1/2}$-Zustand im Wasserstoffatom ist metastabil ($T = 0{,}144$ s), weil die E1-, E2- und M1-Übergänge in den Grundzustand verboten sind. Der wahrscheinlichste Übergang $2\,s_{1/2} \to 1\,s_{1/2}$ ist die gleichzeitige Emission zweier Photonen mit der Energiedifferenz dieser Zustände als Gesamtenergie.

Die Lebensdauer angeregter Kernzustände bezüglich der Emission elektrischer Dipolstrahlung ist von der Größenordnung 10^{-12} bis 10^{-15} s. Wie aber bereits in § 79 bemerkt worden ist, erfolgt bei vielen Kernen der Übergang aus dem ersten angeregten Zustand in den Grundzustand durch Emission höherer Multipolstrahlung. Diese angeregten Zustände sind sehr langlebig. Es ist $ka = \omega a/c = a\Delta E/\hbar c$ mit der Energiedifferenz ΔE zwischen angeregtem und Grundzustand. Die Lebensdauer eines angeregten Zustandes, der durch Emission höherer Multipolstrahlung in den Grundzustand übergehen soll, wird demnach besonders groß, wenn sich seine Energie nur wenig von der des Grundzustandes unterscheidet. Die Lebensdauer der ersten angeregten Zustände einiger Kerne beträgt Stunden, Tage und sogar Jahre. Aus diesem Grunde können längere Zeit gleichartige Kerne

existieren, die sich nur durch die Anregungsenergie voneinander unterscheiden. Solche Kerne nennt man *isomere Kerne.* Die Erscheinung der Kernisomerie ist zuerst von Kurtschatow und Mitarbeitern [41] bei der Untersuchung radioaktiver Bromisotope entdeckt und erklärt worden.

In der Atomphysik bezeichnet man langlebige angeregte Zustände als *metastabile Zustände.* Zum Beispiel ist der in § 79 erwähnte angeregte Zustand des zweifach ionisierten Sauerstoffatoms, der die Emission von M1-Strahlung in interstellaren Nebeln verursacht, metastabil mit der Lebensdauer von etwa 40 s.

Aus dem Ausdruck (80.12) kann man die Wahrscheinlichkeit dafür erhalten, daß ein Atom in der Zeit t aus dem Zustand m in den einzelnen Zustand n übergeht:

$$w_{nm}(t) = |\langle n|\boldsymbol{w}|m\rangle|^2 \frac{1 + e^{-\Gamma t} - 2e^{-\frac{\Gamma t}{2}} \cos(\omega - \omega_{mn})\, t}{\hbar^2 \left[(\omega - \omega_{mn})^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2\right]}. \tag{80.14}$$

Ist die Ungleichung $\omega_{mn}^{-1} < t < \frac{1}{\Gamma}$ erfüllt, so gilt die Beziehung

$$\frac{1 + e^{-\Gamma t} - 2e^{-1/2\Gamma t} \cos(\omega - \omega_{mn})\, t}{\hbar \left[(\omega - \omega_{mn})^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2\right]} \approx 2\pi t\, \delta(\omega - \omega_{mn}),$$

und (80.14) geht in den Ausdruck (77.6) für Photonenemission über.

Für $t \to \infty$ wird die Übergangswahrscheinlichkeit (80.14) zu

$$w_{nm}(\infty) = \frac{|\langle n|\boldsymbol{w}|\mathrm{m}\rangle|^2}{[(E_m - E_n) - \hbar\omega]^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2\hbar^2}. \tag{80.15}$$

Diesen Ausdruck integrieren wir über alle Zustände der emittierten Photonen, verwenden die Gleichung $\int\limits_0^\infty \frac{dx}{x^2 + a^2} = \frac{\pi}{a}$ und erhalten die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Zustand m in den Zustand n:

$$\overline{w_{nm}(\infty)} = \int \frac{|\langle n|\boldsymbol{w}|m\rangle|^2 \varrho(\varepsilon)\, d\varepsilon}{(E_m - E_n - \varepsilon)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2\hbar^2} = \frac{2\pi}{\hbar\Gamma} |\langle n|\boldsymbol{w}|m\rangle|^2 \varrho(E_m - E_n). \tag{80.15a}$$

Die Summe der Wahrscheinlichkeiten (80.15a), daß das System nach unendlich langer Zeit in irgendeinen niedrigeren Zustand ($E_n < E_m$) übergeht, entspricht einem mit Sicherheit eintretenden Ereignis (das System muß unbedingt in irgendeinen Zustand übergehen), folglich ist

$$1 = \sum_n \overline{w_{nm}(\infty)} = \frac{2\pi}{\hbar\Gamma} \sum_n |\langle n|\boldsymbol{w}|m\rangle|^2 \varrho(E_m - E_n). \tag{80.16}$$

Aus (80.16) folgt wiederum die Formel (80.13).

(80.15) gibt die Gesamtwahrscheinlichkeit für die Emission von Photonen mit der Energie $\hbar\omega$ beim Übergang des Systems aus dem Zustand m in den Zustand n an. Die maximale Emissionswahrscheinlichkeit gehört zu der Photonenenergie $\hbar\omega = E_m - E_n$. Diese Wahrscheinlichkeit sinkt auf die Hälfte ab, wenn die Photonenenergie von der Differenz $E_m - E_n$ um $\pm \frac{1}{2}\Gamma\hbar$ abweicht. Die Größe $\Delta E = \hbar\Gamma$ nennt man die *Breite eines angeregten Niveaus*. Aus (80.13) finden wir, daß die Breite eines angeregten Niveaus gleich der mit $\hbar$ multiplizierten gesamten Übergangswahrscheinlichkeit aus dem betreffenden Zustand in alle Zustände mit kleinerer Energie ist:

$$\Delta E_m = \hbar\Gamma_m = \frac{\hbar}{T_m} = 2\pi \sum_{n \neq m} |\langle n|\boldsymbol{w}|m\rangle|^2 \varrho(E_m - E_n), \tag{80.17}$$

wo T_m die mittlere Lebensdauer des m-ten angeregten Zustandes ist. Aus (80.17) folgt die wichtige Beziehung zwischen der mittleren Lebensdauer T und der Breite ΔE eines angeregten Niveaus

$$T\Delta E = \hbar. \tag{80.18}$$

Die Beziehung (80.18) besagt, daß quasistationäre Zustände keine scharfe Energie haben, d. h., Zustände mit endlicher Lebensdauer haben keine scharf definierte Energie. Die Niveaubreite ΔE ist ein integrales Charakteristikum für diese Unschärfe.

Wie bereits in § 19 erwähnt wurde, ist die Zeit in der Quantenmechanik kein Operator. Der Energieoperator eines Systems ist der Hamilton-Operator. Die Beziehung (80.18) ist daher keine Unschärferelation zwischen der Energie und der Zeit und darf nicht als Analogon zu den Unschärferelationen zwischen Ort und Impuls [42] aufgefaßt werden.

Da ein angeregter Zustand eine endliche Lebensdauer hat, ist er kein stationärer Zustand. Ist die Lebensdauer gegenüber der charakteristischen Zeit $\hbar/E$ groß — E ist die mittlere Energie des Systems in diesem Zustand —, dann bezeichnet man den betreffenden Zustand als *quasistationär*. In einem quasistationären Zustand hat die Energie des Systems keinen scharfen Wert. Fock und Krylow [43] haben gezeigt, daß die Verteilungsfunktion für die Energie in einem quasistationären Zustand direkt mit dem Zerfallsgesetz dieses Zustandes zusammenhängt. Wir wollen diesen Satz jetzt beweisen. Das System bestehe aus zwei schwach miteinander wechselwirkenden Teilsystemen 1 und 2. Der vollständige Hamilton-Operator habe ein kontinuierliches Spektrum und könne in der Form

$$\boldsymbol{H}(1, 2) = \boldsymbol{H}(1) + \boldsymbol{H}(2) + \boldsymbol{V}(1, 2) \tag{80.19}$$

geschrieben werden. Wir setzen ferner voraus, daß der Operator $\boldsymbol{H}_0 = \boldsymbol{H}(1) + \boldsymbol{H}(2)$ bei fehlender Wechselwirkung diskrete Eigenwerte E_n hat, zu denen die Wellenfunktionen $\psi_n(x_1)\,\varphi_n(x_2)$ gehören. Insbesondere können zum Beispiel $\boldsymbol{H}(1)$ der Hamilton-Operator eines Atoms, $\boldsymbol{H}(2)$ der Operator eines elektromagnetischen Feldes und $\boldsymbol{V}(1, 2)$ der Operator für die Wechselwirkung zwischen Atom und Feld sein. $\psi_n(x_1)\,\varphi_n(x_2)$ kann dann dem Fall entsprechen, daß das Atom angeregt ist und keine Photonen vorhanden sind.

Zur Zeit $t = 0$ sei der Zustand des Gesamtsystems durch die Wellenfunktion $\psi_a(x_1 x_2 0) = \psi_n(x_1)\, \varphi_n(x_2)$ beschrieben. Dies ist kein stationärer Zustand des Gesamtsystems mit dem Hamilton-Operator (80.19). Wir entwickeln $\psi_a(x_1 x_2 0) \equiv |a\rangle$ nach den Eigenfunktionen $\psi_E(x_1 x_2)$ des Operators (80.19):

$$|a\rangle = \int C_a(E)\, \psi_E(x_1 x_2)\, \mathrm{d}E, \tag{80.20}$$

wobei $C_a(E)$ die Wellenfunktionen des Zustandes $|a\rangle$ in der Energiedarstellung sind.

Da ψ_E Eigenfunktionen des Operators (80.19) sind, kann man auf Grund von (80.20) den Wert dieser Funktion zur Zeit t angeben (s. § 16):

$$\psi(x_1 x_2 t) = \int C_a(E)\, \psi_E(x_1 x_2)\, \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}Et}{\hbar}}\, \mathrm{d}E. \tag{80.21}$$

Wir berechnen nun die Wahrscheinlichkeit $\mathscr{L}$, daß sich das System zur Zeit t noch im Zustand (80.20) befindet. $\mathscr{L}$ wird durch das Betragsquadrat des Koeffizienten $A_a(t)$ bestimmt, der den Beitrag des Zustandes (80.20) zum Zustand (80.21) angibt. Der Koeffizient $A_a(t)$ selbst ist das Skalarprodukt von (80.20) und (80.21)

$$A_a(t) = \int \psi_a^*(x_1 x_2 0)\, \psi(x_1 x_2 t)\, \mathrm{d}x_1\, \mathrm{d}x_2,$$

daher ist

$$\mathscr{L}_a(t) = |A_a(t)|^2 = \left| \int \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}Et}{\hbar}}\, W_a(E)\, \mathrm{d}E \right|^2. \tag{80.22}$$

$W_a(E) = |C_a(E)|^2$ kann man dabei als *Verteilungsfunktion der Energie* im Zustand $|a\rangle$ ansehen. Die Größe $W_a(E)\, \mathrm{d}E$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß das System im Zustand $|a\rangle$ eine Energie im Intervall E, $E + \mathrm{d}E$ hat, und befriedigt die Gleichung

$$\int W_a(E)\, \mathrm{d}E = 1. \tag{80.23}$$

Formel (80.22) stellt das „Zerfallsgesetz" des Zustandes $|a\rangle$ durch die Verteilungsfunktion für die Energie $W_a(E)$ in diesem Zustand dar. Das Zerfallsgesetz $\mathscr{L}_a(t)$ ist durch das Betragsquadrat des Koeffizienten $C_a(E)$ bestimmt, der die Wellenfunktion des Zustandes $|a\rangle$ in der Energiedarstellung ist. Zur Berechnung von $\mathscr{L}_a(t)$ braucht man diese Funktionen also nur bis auf einen Phasenfaktor zu kennen.

Wenn $W_a(E)$ eine stetige Funktion der Energie ist, dann folgt aus (80.22) $\mathscr{L}(t) \to 0$ für $t \to \infty$. Man kann zeigen [43], daß die Stetigkeit von $W_a(E)$ als Funktion von E die notwendige und hinreichende Bedingung für den Zerfall ist, d. h. die Bedingung $\mathscr{L}(t) \to 0$ für $t \to \infty$. Wir wollen zwei einfache Beispiele behandeln:

a) $W_a(E)$ sei eine stetige Funktion der Energie und werde durch eine Dispersionsformel gegeben:

$$W_a(E) = \frac{1}{2\pi} \frac{\hbar\Gamma}{(E - E_a)^2 + \frac{1}{4}\hbar^2\Gamma^2}. \tag{80.24}$$

In diesem Falle ist

$$\int \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}Et}{\hbar}}\, W_a(E)\, \mathrm{d}E = \exp\left\{ -\mathrm{i}\frac{E_a t}{\hbar} - \frac{\Gamma}{2} t \right\}.$$

Aus (80.22) folgt daher ein Exponentialgesetz für den Zerfall:

$$\mathscr{L}(t) = e^{-\Gamma t}. \tag{80.25}$$

b) Der Operator (80.19) habe ein diskretes Eigenwertspektrum E_n. Die Entwicklung (80.20) wird dann durch die Entwicklung

$$\psi_a(x_1 x_2 0) = \sum_n C_a(E_n)\, \psi_{E_n}(x_1 x_2)$$

ersetzt. In diesem Falle haben wir

$$\psi(x_1 x_2 t) = \sum_n C_a(E_n)\, \psi_{E_n}(x_1 x_2)\, e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}; \tag{80.21a}$$

deshalb ist

$$\mathscr{L}_a(t) = \left| \sum_n |C_a(E_n)|^2\, e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \right|^2 =$$

$$= \sum_n W_a^2(E_n) + \sum_{\substack{m,n \\ m \neq n}} W_a(E_n)\, W_a(E_m) \cos\left\{(E_m - E_n)\frac{t}{\hbar}\right\}. \tag{80.26}$$

Die Funktion $\mathscr{L}_a(t)$ ist eine oszillierende Funktion der Zeit für quasistationäre Zustände von Systemen, deren Hamilton-Operator ein diskretes Spektrum hat. In diesem Falle ist die Zerfallsbedingung für den Zustand $|a\rangle$, $\lim \mathscr{L}_a(t) = 0$ für $t \to \infty$, nicht erfüllt.

Zum Schluß dieses Paragraphen bemerken wir, daß die oben gefundenen Formeln für die Breite angeregter Zustände auch die sogenannte *natürliche Linienbreite* bestimmen. Die natürliche Breite eines Zustandes wird von der spontanen Photonenemission bestimmt. Es gibt aber auch andere Ursachen für die Verbreiterung angeregter Zustände. In atomaren Systemen wird eine solche zusätzliche Verbreiterung (die häufig beträchtlich größer als die natürliche Breite ist) hauptsächlich durch die Wechselwirkung zwischen den Atomen (insbesondere durch Stöße) oder durch äußere elektrische Felder verursacht; bei der Wechselwirkung zwischen den Atomen geht die Anregungsenergie strahlungslos in die kinetische Energie der Atome über. Bei nuklearen Systemen haben wir folgende Ursachen für die zusätzliche Verbreiterung: Übertragung der Anregungsenergie des Kerns auf die Atomelektronen (innere Konversion) oder Kernumwandlungen, bei denen Teilchen aus dem Kern herausfliegen (Nukleonen, Elektronen usw.).

§ 81. Polarisierbarkeit eines quantenmechanischen Systems. Elementare Quantentheorie der Dispersion

Auf ein quantenmechanisches System (Atom, Molekül, Atomkern u. a.) falle eine elektromagnetische Welle mit einer Wellenlänge, die bedeutend größer sei als die linearen Ausdehnungen des Systems. In diesem System wird dann ein elektrisches Dipolmoment $\mathfrak{d}$ induziert, das der elektrischen Feldstärke im Mittelpunkt des Atoms proportional ist:

$$\mathfrak{d} = \beta \mathfrak{E}. \tag{81.1}$$

Der Proportionalitätsfaktor β in (81.1) ist im allgemeinen ein Tensor und wird als *Polarisierbarkeit* bezeichnet.

Zur Berechnung der Polarisierbarkeit einiger quantenmechanischer Systeme betrachten wir die Schrödinger-Gleichung

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \boldsymbol{H}\right) \psi = -e\mathfrak{r}\mathfrak{E}\psi . \tag{81.2}$$

Darin ist $\boldsymbol{H}$ der Hamilton-Operator des ungestörten Systems und $-e\mathfrak{r}\mathfrak{E}$ der Operator für die Wechselwirkung des Teilchens der Ladung e mit der elektromagnetischen Welle (nur die elektrische Dipolwechselwirkung ist berücksichtigt); es ist

$$\mathfrak{E} = \frac{1}{2} \mathfrak{E}_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \tag{81.3}$$

mit der Amplitude $\mathfrak{E}_0$ der elektromagnetischen Welle im Mittelpunkt des Atoms. φ_m und E_m seien Eigenfunktionen bzw. Eigenwerte des Operators $\boldsymbol{H}$. Für kleine elektrische Feldstärken in der elektromagnetischen Welle kann man die Lösung der Gleichung (81.2) für den m-ten stationären Zustand des ungestörten Systems in der Gestalt

$$\psi_m = \left\{\varphi_m + \sum_k (a_{mk} e^{i\omega t} + b_{mk} e^{-i\omega t}) \varphi_k\right\} e^{-i\omega_m t} \tag{81.4}$$

mit $\omega_m = E_m/\hbar$ ansetzen.

(81.4) setzen wir in (81.2) ein und verwenden (81.3). So erhalten wir für die Größen erster Ordnung die Gleichung

$$\sum_k \{(\omega_{mk} - \omega)\, e^{i\omega t} a_{mk} + (\omega_{mk} + \omega)\, e^{-i\omega t} b_{mk}\}\, \varphi_k = -\frac{e\mathfrak{r}\mathfrak{E}_0}{2\hbar} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})\, \varphi_m$$

mit

$$\omega_{mk} = \omega_m - \omega_k .$$

Wir multiplizieren beide Seiten der letzten Gleichung mit φ_k^* und integrieren über alle Veränderlichen, von denen die Wellenfunktionen φ abhängen. Durch Koeffizientenvergleich der gleichen Exponentialfunktionen der Zeit erhalten wir die unbekannten Koeffizienten in der Funktion (81.4)

$$a_{mk} = -\frac{e\mathfrak{E}_0 \langle k|\mathfrak{r}|m\rangle}{2\hbar(\omega_{mk} - \omega)}; \quad b_{mk} = -\frac{e\mathfrak{E}_0 \langle k|\mathfrak{r}|m\rangle}{2\hbar(\omega_{mk} + \omega)} \tag{81.5}$$

mit

$$\langle k|\mathfrak{r}|m\rangle = \int \varphi_k^* \mathfrak{r}\, \varphi_m \, d\tau .$$

Die oben entwickelte Methode zur Berechnung der Wellenfunktion (81.4) war auf die Voraussetzung gegründet, daß die Differenz $|\psi_m - \varphi_m|$ klein ist. Die Lösungen (81.5) können daher nur dann verwendet werden, wenn die Frequenz des einfallenden Lichtes $\omega \neq \omega_{mk}$ ist.

Zur Berechnung des elektrischen Dipolmoments des Atoms, das von der elektromagnetischen Welle induziert wird, hat man den Mittelwert des Dipolmoments in dem durch die Wellenfunktion (81.4) beschriebenen Zustand auszurechnen. Wir setzen in

$$\mathfrak{d}_m = \int \psi_m^* e\, \mathfrak{r}\, \psi_m \, d\tau$$

den Ausdruck (81.4) ein, berücksichtigen (81.5) und nehmen nur die Glieder erster Ordnung in der Störung mit:

$$\mathfrak{d}_m = e\langle m|\mathfrak{r}|m\rangle - \sum_k \frac{2e^2\,\omega_{mk}\langle m|\mathfrak{r}|k\rangle\,(\langle k|\mathfrak{r}|m\rangle\mathfrak{E}_0)}{\hbar(\omega_{mk}^2 - \omega^2)} \cos\omega t. \tag{81.6}$$

Der erste Summand in (81.6) entspricht dem permanenten elektrischen Dipolmoment des Systems im Zustand m. Für alle Zustände m mit einer bestimmten Parität ist $\langle m|\mathfrak{r}|m\rangle = 0$. Der zweite Summand ist von der Frequenz ω der einfallenden elektromagnetischen Strahlung abhängig.

Wir wollen aus (81.6) den Tensor für die Polarisierbarkeit in expliziter Form gewinnen. Dazu führen wir ein kartesisches Koordinatensystem ein, dessen Achsen mit den Hauptachsen dieses Tensors zusammenfallen. Dann ist

$$d_m^x = \beta_{xx}E_x; \quad d_m^y = \beta_{yy}E_y; \quad d_m^z = \beta_{zz}E_z.$$

Es ergibt sich also aus (81.6)

$$\beta_{xx} = \sum_k \frac{2\mathrm{e}^2\,\omega_{km}|\langle m|x|\mathrm{k}\rangle|^2}{\hbar(\omega_{km}^2 - \omega^2)}. \tag{81.7}$$

Die beiden anderen Hauptkomponenten des Polarisierbarkeitstensors erhalten wir aus (81.7), indem wir das Matrixelement der Koordinate x durch die Matrixelemente der Koordinaten y bzw. z ersetzen.

Ferner führen wir die dimensionslose Hilfsgröße

$$f_{km}^x = \frac{2\mu\omega_{km}}{\hbar}|\langle k|x|m\rangle|^2, \tag{81.8}$$

die sogenannte *Oszillatorstärke* des Überganges $m \to k$, ein. Die x-Komponente des Polarisierbarkeitstensors kann dann für den Zustand m in der Form

$$\beta_{xx} = \sum_k \frac{e^2}{\mu} f_{km}^x(\omega_{km}^2 - \omega^2)^{-1} \tag{81.9}$$

geschrieben werden. Für ein isotropes System ist die Polarisierbarkeit ein Skalar:

$$\beta_{xx} = \beta_{yy} = \beta_{zz} = \beta.$$

Die Oszillatorstärke des Überganges $m \to k$ ist nach (81.8) positiv für $E_k > E_m$ und negativ, wenn die umgekehrte Ungleichung gilt. Insbesondere sind die Oszillatorstärken aller Übergänge $0 \to k$, die die Polarisierbarkeit des System im Grundzustand bestimmen, positiv.

Als Beispiel berechnen wir die Oszillatorstärken der Übergänge zwischen den Zuständen eines harmonischen Oszillators. Mit dem Ausdruck (33.21) für die Matrixelemente des Ortsoperators und mit $\omega_0 = \omega_{m+1,\,m}$ erhalten wir

$$f_{m-1,\,m}^x = -m, \quad f_{m+1,\,m}^x = m + 1. \tag{81.8a}$$

Die Oszillatorstärken aller anderen Übergänge sind Null. Die Polarisierbarkeit des Oszillators ist daher nach (81.9)

$$\beta_{xx} = \frac{\frac{e^2}{\mu}}{\omega_0^2 - \omega^2}.$$

Die Oszillatorstärken eignen sich gut zur Charakterisierung der Übergänge in einem System. Es gibt einfache Sätze für die Summen der Oszillatorstärken, die mit Hilfe der Vertauschungsrelationen für Orts- und Impulsoperatoren bewiesen werden. Zum Beweis des grundlegenden Satzes über die Summe von Oszillatorstärken (Satz von Thomas, Reiche und Kuhn) bringen wir (81.8) in die Form

$$f^x_{km} = \frac{\mu\omega_{km}}{\hbar}\left\{ \langle k|x|m\rangle^* \langle k|x|m\rangle + \langle k|x|m\rangle^* \langle k|x|m\rangle \right\}.$$

Wir verwenden den Zusammenhang zwischen den Matrixelementen (s. (78.10))

$$\mathrm{i}\mu\omega_{km}\langle k|x|m\rangle = \langle k|\boldsymbol{p}_x|m\rangle$$

und die Hermitezität der Operatoren und bekommen

$$f^x_{km} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\left\{ \langle m|x|k\rangle \langle k|\boldsymbol{p}_x|m\rangle - \langle m|\boldsymbol{p}_x|k\rangle \langle k|x|m\rangle \right\}.$$

Den erhaltenen Ausdruck summieren wir über alle k (sind Zustände mit kontinuierlichem Spektrum vorhanden, so ist die Summation durch eine Integration zu ersetzen), benutzen die Multiplikationsregel für Matrizen und die Vertauschungsregel $[\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}_x] = \mathrm{i}\hbar$ und erhalten

$$\sum_k f^x_{km} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \sum_k \left\{ \langle m|x|k\rangle \langle k|\boldsymbol{p}_x|m\rangle - \right.$$
$$\left. - \langle m|\boldsymbol{p}_x|k\rangle \langle k|x|m\rangle \right\} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \langle m|x\boldsymbol{p}_x - \boldsymbol{p}_x x|m\rangle = 1. \tag{81.10}$$

Speziell für einen harmonischen Oszillator folgt die Summenregel (81.10) direkt aus (81.8a)

$$\sum_k f^x_{k,m} = f^x_{m-1,m} + f^x_{m+1,m} = 1.$$

(81.10) ist die Summenregel für die Oszillatorstärken zu den Quantenzuständen eines Teilchens im System. Sie gilt für eine beliebige Richtung der x-Achse im System und für einen beliebigen Zustand m. Sind in einem atomaren System Z Elektronen vorhanden, dann ist die Summenregel der Oszillatorstärken für das ganze System

$$\sum_k f^x_{km} = Z,$$

da jedes Elektron unabhängig zur Summe beiträgt.

Die Oszillatorstärke für den Übergang 1s → 2p im Wasserstoffatom ist 0,4162. Nach der Summenregel (81.10) ist die Summe der Oszillatorstärken für die Übergänge aus dem Grundzustand 1s in alle anderen Zustände (außer in den 2p-Zustand) 0,5838. Die Übergänge in Zustände des kontinuierlichen Spektrums sind an der Summe mit 0,4359 beteiligt.

Um die Oszillatorstärken theoretisch zu berechnen, muß man die Wellenfunktionen der Zustände kennen, zwischen denen die Übergänge erfolgen. Diese Funktionen sind nur für den harmonischen Oszillator, das Wasserstoffatom und einige andere einfache Systeme gut bekannt. Für kompliziertere atomare Systeme

können diese Funktionen mit Näherungsverfahren berechnet werden, die wir in den folgenden Kapiteln kennenlernen werden.

Alle in diesen Paragraphen abgeleiteten Formeln sind im Falle einer Resonanz unbrauchbar, d. h., wenn ω gleich einer Frequenz ω_{km} ist. Um Ausdrücke zu gewinnen, die auch für den Fall einer Resonanz brauchbar sind, muß man die endliche Lebensdauer angeregter Zustände oder (was dasselbe ist) die Energieunschärfe in angeregten Zuständen berücksichtigen. Der angeregte Zustand k habe die Lebensdauer Γ_k^{-1}. Das Quadrat der Amplitude für die Wahrscheinlichkeit, das System in diesem Zustand k anzutreffen, wird durch die Formel $|a_k(t)|^2 = \exp(-\Gamma_k t)$ gegeben.

Die Zeitabhängigkeit von $a_k(t)$ im Zustand k kann daher in der Form

$$a_k(t) = \exp\left\{-\mathrm{i}\left(E_k - \frac{\mathrm{i}\hbar\Gamma_k}{2}\right)\frac{t}{\hbar}\right\},$$

$$a_k^*(t) = \exp\left\{\mathrm{i}\left(E_k + \frac{\mathrm{i}\hbar\Gamma_k}{2}\right)\frac{t}{\hbar}\right\}$$

geschrieben werden. Man kann also die Lebensdauer angeregter Zustände berücksichtigen, indem man formal zu komplexen Energien übergeht:

$$E_k \to E_k - \frac{\mathrm{i}}{2}\hbar\Gamma_k. \tag{81.11}$$

Wir nehmen die entsprechenden Substitutionen in (81.5) vor und erhalten die Wellenfunktion des m-ten Zustandes in der Form

$$\psi_m = \left\{\varphi_m - \frac{e\mathfrak{E}_0}{2\hbar}\sum_k \langle k|\mathfrak{r}|\,m\rangle \times \right.$$
$$\left. \times \left[\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}}{\omega_{mk} - \omega - \frac{\mathrm{i}}{2}(\Gamma_k + \Gamma_m)} + \frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}}{\omega_{mk} + \omega - \frac{\mathrm{i}}{2}(\Gamma_k + \Gamma_m)}\right]\varphi_k\right\}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_m t}.$$

Ferner behandeln wir nur den Fall, daß die Frequenz ω der einfallenden Wellen in der Nähe einer Frequenz $\omega_{km} > 0$ liegt; dann ist

$$\psi_m \approx \left[\varphi_m + \frac{e\mathfrak{E}_0\,\langle k|\mathfrak{r}|\,m\rangle\,\varphi_k \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}}{\omega_{km} - \omega + \frac{\mathrm{i}}{2}\Gamma}\right]\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_m t} \tag{81.12}$$

mit $\Gamma = \Gamma_k + \Gamma_m$. Der Mittelwert des elektrischen Momentes des Atoms im Zustand (81.12) ist

$$\mathfrak{d}_m = \frac{e^2\,(\mathfrak{E}_0\,\langle m|\mathfrak{r}|\,k\rangle)\,\langle k|\mathfrak{r}|\,m\rangle\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}}{2\hbar\left[\omega_{km} - \omega - \frac{\mathrm{i}}{2}\Gamma\right]} + \text{konj. kompl.}$$

Der Faktor

$$\beta_{xx} = \frac{e^2|\langle k|x|m\rangle|^2\left(\omega_{km} - \omega + \frac{\mathrm{i}}{2}\Gamma\right)}{\hbar\left[(\omega_{km} - \omega)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}\right]},$$

vor $\frac{1}{2} E_0 e^{i\omega t}$ ist die komplexe Polarisierbarkeit des Atoms, wenn die Frequenz ω in der Nähe von $\omega_{km} > 0$ liegt. Mit der Definition (81.8) der Oszillatorstärke kann man die komplexe Polarisierbarkeit eines Atoms im Bereich der Resonanz bei der Frequenz ω_{km} durch die Formel

$$\beta_{xx} = \frac{e^2 f_{km}^x \left(\omega_{km} - \omega + i\frac{\Gamma}{2}\right)}{2\mu\omega_{km}\left[(\omega_{km} - \omega)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}\right]} \tag{81.12a}$$

darstellen. Zu diesem Ausdruck ist die Polarisierbarkeit (81.9) der Zustände mit $\omega \neq \omega_{lm}$ zu addieren. Die gesamte Polarisierbarkeit eines Atoms im Zustand m ist dann im Frequenzbereich $\omega \approx \omega_{km}$ durch die Formel

$$\beta_{xx} = \frac{e^2 f_{km}^x \left[\omega_{km} - \omega + \frac{i}{2}\Gamma\right]}{2\mu\omega_{km}\left[(\omega_{km} - \omega)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2\right]} + \frac{e^2}{\mu} \sum_{l \neq k} \frac{f_{lm}^x}{\omega_{lm}^2 - \omega^2}$$

gegeben.

Im allgemeinen Falle gilt für die Polarisierbarkeit eines Systems die Formel

$$\beta_{xx} = \frac{e^2}{2\mu} \sum_{l \neq m} \frac{f_{lm}^x \left[\omega_{lm} - \omega + \frac{i}{2}\Gamma_{lm}\right]}{\omega_{lm}\left[(\omega_{lm} - \omega)^2 + \frac{1}{4}\Gamma_{lm}^2\right]} \tag{81.12b}$$

mit

$$\Gamma_{lm} = \Gamma_l + \Gamma_m .$$

Kennt man die Polarisierbarkeit der Atome, so kann man die dielektrische Permeabilität ε oder den Brechungskoeffizienten der Substanz $n = \sqrt{\varepsilon}$ berechnen, wenn man den Zusammenhang zwischen der dielektrischen Permeabilität und der Polarisierbarkeit der Atome (oder Moleküle) aus der klassischen Elektrodynamik verwendet. Für ein verdünntes Gas ist dieser Zusammenhang einfach

$$\varepsilon = n^2 = 1 + 4\pi N\beta, \tag{81.13}$$

wenn β die Polarisierbarkeit eines Atoms ist; N ist die Zahl der Atome pro Volumeneinheit. Für ein kompaktes isotropes Medium ist dieser Zusammenhang komplizierter:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\beta. \tag{81.13a}$$

Wir setzen in (81.13) den Ausdruck für die Polarisierbarkeit (81.9) für den Grundzustand eines Atoms ($m = 0$) ein und können so die Abhängigkeit des Brechungskoeffizienten des Stoffes von der Frequenz des einfallenden Lichtes bestimmen; die Frequenz des einfallenden Lichtes ω soll dabei nicht mit der

Frequenz eines Überganges übereinstimmen. Für ein Gas ist diese Abhängigkeit durch

$$\varepsilon = n^2 = 1 + 4\pi N \sum_k \frac{\frac{e^2}{\mu} f_{k0}^x}{\omega_{k0}^2 - \omega^2} \tag{81.14}$$

gegeben. Je größer die Oszillatorstärke des Überganges ist, desto mehr trägt der entsprechende Summand zur Summe (81.14) bei, die den Brechungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Frequenz des einfallenden Lichtes darstellt. Die Frequenzabhängigkeit des Brechungskoeffizienten bezeichnet man als *Dispersion des Lichtes.* Befinden sich die Atome im Grundzustand, dann ist $f_{k0} > 0$, und der Brechungskoeffizient nimmt mit wachsender Frequenz zu (solange Formel (81.14) brauchbar ist). Diese Frequenzabhängigkeit des Brechungskoeffizienten bezeichnet man als *normale Dispersion* (Abb. 10).

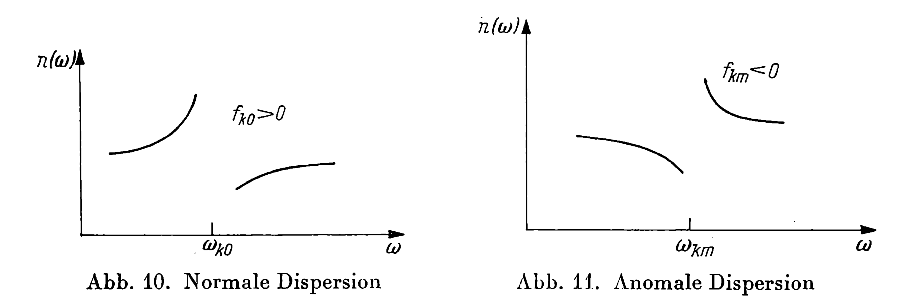


Abb. 10. Normale Dispersion

Abb. 11. Anomale Dispersion

Befinden sich die Atome in angeregten Zuständen (m), so ist der Brechungskoeffizient durch

$$n = 1 + 2\pi N \sum_k \frac{\frac{e^2}{\mu} f_{km}^x}{\omega_{km}^2 - \omega^2}$$

gegeben. In diesem Falle sind die Oszillatorstärken für Zustände k mit der Energie $E_k < E_m$ negativ. In der Nähe der entsprechenden Übergangsfrequenzen nimmt daher der Brechungskoeffizient mit wachsender Frequenz ab. Diese Frequenzabhängigkeit des Brechungskoeffizienten heißt *anomale Dispersion* (Abb. 11).

Die oben abgeleiteten Formeln gelten nur für Frequenzen ω, die nicht mit ω_{km} übereinstimmen. Berücksichtigt man die Lebensdauer der angeregten Zustände, so kann man auch Ausdrücke für die Frequenzabhängigkeit des Brechungskoeffizienten für $\omega \approx \omega_{km}$ herleiten. Verwendet man zum Beispiel für die Polarisierbarkeit eines Atoms den Ausdruck (81.12b), dann ergibt sich nach (81.13) für ein Gas die dielektrische Permeabilität (im Bereich der Resonanz)

$$\varepsilon = \varepsilon_{xx} = 1 + \frac{2\pi N e^2 f_{km}^x \left[\omega_{km} - \omega + \mathrm{i}\frac{\Gamma}{2}\right]}{\mu\omega_{km}\left[(\omega_{km} - \omega)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2\right]} + \frac{4\pi N}{\mu} \sum_{l \neq k} \frac{f_{lm}^x}{\omega_{lm}^2 - \omega^2}. \tag{81.15}$$

Wir setzen $\varepsilon = (n + i\varkappa)^2 = n^2 - \varkappa^2 + 2in\varkappa$ mit dem Brechungskoeffizienten n und dem *Extinktions-* oder *Absorptionskoeffizienten* $\varkappa$ und finden

$$n^2 - \varkappa^2 - 1 = \frac{2\pi N e^2 f_{km} (\omega_{km} - \omega)}{\mu\omega_{km}\left[(\omega_{km} - \omega)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2\right]},$$

$$n\varkappa = \frac{\pi N e^2 f_{km} \Gamma}{2\mu\omega_{km}\left[(\omega_{km} - \omega)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2\right]}.$$

Durch Auflösen dieser beiden Gleichungen kann man n und $\varkappa$ berechnen. Der physikalische Sinn dieser Größen ist leicht einzusehen, wenn man beachtet, daß die ebene Welle $E_x = E_0 \exp i(kz - \omega t)$ in dem Gas in die Welle

$$E_x = E_{0x}\, e^{-\varkappa kz} \exp\left\{i(nkz - \omega t)\right\}$$

übergeht.

§ 82. Streuung von Licht an einem atomaren System

Als Streuung von Licht an einem Atom oder allgemeiner an einem atomaren System bezeichnet man den Prozeß, bei dem das Atom im Zustand $|a\rangle$ ein einfallendes Photon ν mit der Energie $\hbar\omega$ absorbiert und anschließend unter Emission eines Lichtquants ν' mit der Energie $\hbar\omega'$ in den Zustand $|b\rangle$ übergeht. Sind Anfangs- und Endzustand des Atoms gleich ($|a\rangle = |b\rangle$), so ändert sich die Frequenz des Quants bei der Streuung nicht, es ändert sich im allgemeinen nur seine Bewegungsrichtung. Diese Streuung bezeichnet man als *kohärente* oder *Rayleigh-Streuung*. Wenn sich der Zustand des Atoms bei der Streuung eines Photons ändert ($|a\rangle \neq |b\rangle$), dann ist die Energie des emittierten Photons nicht gleich der des einfallenden Photons. Diese Streuung heißt *inkohärente* oder *Raman-Streuung*[1]).

Bei der elementaren theoretischen Untersuchung der Streuung von Licht werden wir von dem Gleichungssystem (s. (80.2))

$$i\hbar \frac{dB_m(t)}{dt} = \sum_{n \neq m} \langle m|\boldsymbol{W}(t)|n\rangle B_n(t)\, e^{i\omega_{mn}t} \tag{82.1}$$

mit

$$\langle m|\boldsymbol{W}(t)|n\rangle = \begin{cases} w_{mn}^{-}\, e^{-i\omega t} & \text{für Absorptionsprozesse} \\ w_{mn}^{+}\, e^{i\omega t} & \text{für Emissionsprozesse} \end{cases} \tag{82.2}$$

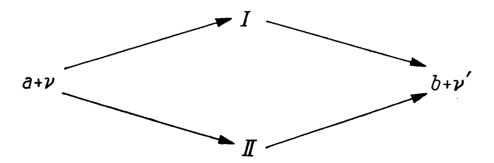
ausgehen.

Das Gleichungssystem (82.1) beschreibt nur die Emission und Absorption eines Photons. Zur Untersuchung der Streuung von Photonen muß man Zwischenzustände einführen und die Streuung als Prozeß in zwei Etappen ansehen. Die

---

[1]) Die inkohärente Streuung von Licht wurde 1928 von MANDELSTAM und LANDSBERG bei der Streuung von Licht an Kristallen und von RAMAN bei der Streuung von Licht an Flüssigkeiten entdeckt.

Streuung eines Photons kann über zwei Arten von Zwischenzuständen vor sich gehen, was man symbolisch durch das Diagramm



darstellen kann; $a + \nu$ bezeichnet dabei den Anfangszustand (Atom im Zustand $|a\rangle$ und Photon ν), $b + \nu'$ ist der Endzustand. Ein Zwischenzustand erster Art (I) entspricht dem Fall, daß das Atom das Photon ν absorbiert und in den Zustand $|p\rangle$ übergeht; im Zwischenzustand sind also keine Photonen vorhanden. Der Zwischenzustand I geht durch Emission des Photons ν' in den Endzustand über, das Atom gelangt dabei aus dem Zustand $|p\rangle$ in den Zustand $|b\rangle$. Der Zwischenzustand zweiter Art (II) entsteht, indem das Atom das Photon ν' emittiert und dabei aus dem Zustand $|a\rangle$ in den Zustand $|d\rangle$ übergeht. In diesem Zwischenzustand sind zwei Photonen vorhanden, ν und ν'. Beim Übergang in den Endzustand wird das Photon ν absorbiert, und das Atom geht aus dem Zustand $|d\rangle$ in den Zustand $|b\rangle$ über.

Die Einführung der Zwischenzustände dient als Rechenhilfsmittel. Diese Zustände sind in der Natur nicht realisiert; das äußert sich speziell darin, daß der Energiesatz für einen Übergang in einen Zwischenzustand nicht gilt. Nur dann, wenn in der Summe über die Zwischenzustände (s. u.) einer besonders ausgezeichnet ist (Resonanz), kann man sagen, daß es ein realer Zwischenzustand ist.

Wir setzen auf der rechten Seite von (82.1) die Amplituden für den Anfangszustand ein und erhalten zwei Gleichungen zur Bestimmung der Änderung der Amplituden in den Zwischenzuständen:

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}B_p^{\mathrm{I}}}{\mathrm{d}t} = w_{pa}^{-} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{pa}-\omega)t}; \quad \mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}B_d^{\mathrm{II}}}{\mathrm{d}t} = w_{da}^{+} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{da}+\omega')t}.$$

Die allgemeinen Lösungen dieser Gleichungen sind bis auf willkürliche Konstanten, die die gesuchte Streuwahrscheinlichkeit nicht beeinflussen,

$$B_p^{\mathrm{I}}(t) = w_{pa}^{-} \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{pa}-\omega)t}}{\hbar(\omega - \omega_{pa})}; \quad B_d^{\mathrm{II}}(t) = -w_{da}^{+} \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{da}+\omega')t}}{\hbar(\omega' + \omega_{da})}. \tag{82.3}$$

Der Übergang aus den beiden Arten von Zwischenzuständen in den Endzustand wird ebenfalls durch die Gleichung (82.1) beschrieben, wenn man auf der rechten Seite die Amplituden der Zwischenzustände einsetzt und die Matrixelemente in Übereinstimmung mit der Bedingung (82.2) wählt. Auf diese Weise haben wir

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}B_b(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_{p \neq b} w_{bp}^{+} B_p^{\mathrm{I}}(t)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{bp}+\omega')t} + \sum_{d \neq b} w_{bd}^{-} B_d^{\mathrm{II}}(t)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{bd}-\omega)t}. \tag{82.4}$$

Nach (78.11) sind die Matrixelemente für elektrische Dipolübergänge unter Emission und Absorption von Photonen in der Näherung für langwellige Strahlung

$$\left.\begin{aligned} w_{bp}^{+} &= -\mathrm{i}e\sqrt{2\pi\hbar\omega'}\,(\mathfrak{u}'\mathfrak{r}_{bp}); \quad & w_{pa}^{-} &= \mathrm{i}e\sqrt{2\pi\hbar\omega}\,(\mathfrak{u}\mathfrak{r}_{pa}); \\ w_{da}^{+} &= -\mathrm{i}e\sqrt{2\pi\hbar\omega'}\,(\mathfrak{u}'\mathfrak{r}_{da}); \quad & w_{bd}^{-} &= \mathrm{i}e\sqrt{2\pi\hbar\omega}\,(\mathfrak{u}\mathfrak{r}_{bd}), \end{aligned}\right\} \tag{82.5}$$

$\mathfrak{u}$ und $\mathfrak{u}'$ sind die Einheitsvektoren der Polarisation des einfallenden bzw. des gestreuten Photons. Die elektrische Feldstärke in der elektromagnetischen Welle ist auf ein Photon pro Volumeneinheit normiert.

In (82.4) setzen wir die Amplituden der Zwischenzustände aus (82.3) ein (in der zweiten Summe ersetzen wir den Summationsindex d durch p), verwenden (82.5) und erhalten nach einfachen Umformungen

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}B_b(t)}{\mathrm{d}t} = M_{ba}\exp\left\{\mathrm{i}(E_{\mathrm{e}} - E_{\mathrm{anf}})\frac{t}{\hbar}\right\} \tag{82.6}$$

mit

$$E_{\mathrm{e}} = E_b + \hbar\omega', \quad E_{\mathrm{anf}} = E_a + \hbar\omega, \tag{82.7}$$

$$M_{ba} = 2\pi e^2\sqrt{\omega\omega'}\sum_{p\neq b}\left\{\frac{(\mathfrak{u}'\mathfrak{r}_{bp})\,(\mathfrak{u}\mathfrak{r}_{pa})}{\omega - \omega_{pa}} - \frac{(\mathfrak{u}\mathfrak{r}_{bp})\,(\mathfrak{u}'\mathfrak{r}_{pa})}{\omega' + \omega_{pa}}\right\}. \tag{82.8}$$

(82.6) wird unter der Anfangsbedingung $B_b(0) = 0$ gelöst. Es ergibt sich die Übergangswahrscheinlichkeit zur Zeit t:

$$|B_b(t)|^2 = 2|M_{ba}|^2\frac{\left[1 - \cos\,(E_{\mathrm{e}} - E_{\mathrm{anf}})\frac{t}{\hbar}\right]}{(E_{\mathrm{e}} - E_{\mathrm{anf}})^2}.$$

Für $t \gg \hbar/E_a$ kann man wie in § 77 die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit berechnen:

$$\widetilde{P}(b\nu' \leftarrow a\nu) = \frac{2\pi}{\hbar}|M_{ba}|^2\,\delta(E_{\mathrm{e}} - E_{\mathrm{anf}}). \tag{82.9}$$

Aus (82.9) und (82.7) folgt, daß bei der Streuung der Photonen der Energiesatz erfüllt ist:

$$E_b + \hbar\omega' = E_a + \hbar\omega.$$

Durch Summation von (82.9) über alle möglichen Endzustände für die Streuung der Photonen in den Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega$ finden wir

$$\mathrm{d}P(b\nu' \leftarrow a\nu) = \frac{2\pi}{\hbar}|M_{ba}|^2\,\mathrm{d}\varrho(E_{\mathrm{e}}), \tag{82.10}$$

wo

$$\mathrm{d}\varrho(E_{\mathrm{e}}) = \frac{(\omega')^2\,\mathrm{d}\Omega}{(2\pi c)^3\hbar} \tag{82.11}$$

die Zahl der Endzustände pro Volumeneinheit und pro Energieeinheit für die Streuung der Photonen in den Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega$ angibt.

Für Rayleigh-Streuung ($a = b$, $\omega' = \omega$) vereinfacht sich das Matrixelement (82.8). Wir legen die z-Achse in Richtung des Vektors $\mathfrak{u}$ und bezeichnen den Winkel zwischen der z-Achse und der Streurichtung mit θ. Für ein isotropes atomares System haben wir dann

$$M_{aa} = 4\pi e^2 \omega \sum_{p \neq a} \frac{\omega_{pa} |z_{ap}|^2}{\omega^2 - \omega_{pa}^2} \sin\theta . \tag{82.12}$$

Durch Einsetzen von (82.12) in (82.10) und unter Verwendung von (82.11) finden wir für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Photon pro Zeiteinheit durch Rayleigh-Streuung in den Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega = \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$ gelangt,

$$\mathrm{d}P_{\mathrm{Ray}} = \frac{4\,\omega^4 e^4}{\hbar^2 c^3} \left(\sum_{p \neq a} \frac{\omega_{pa} |z_{ap}|^2}{\omega^2 - \omega_{pa}^2} \right)^2 \sin^2\theta\,\mathrm{d}\Omega . \tag{82.13}$$

Dasselbe Ergebnis kann man auch quasiklassisch erhalten. Unter dem Einfluß des elektrischen Feldes $\mathfrak{E} = E_0 \mathfrak{u} \cos\omega t$ wird in einem atomaren System das elektrische Moment

$$\mathfrak{d} = \beta \mathfrak{u} \mathscr{E}_0 \cos\omega t$$

induziert. Nach der klassischen Elektrodynamik sendet dieser Dipol elektromagnetische Wellen aus. Die mittlere Intensität der Strahlung, die pro Sekunde in den Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega$ emittiert wird, ist

$$\mathrm{d}I = \frac{\overline{\ddot{d}^2}}{4\pi c^3} \sin^2\theta\,\mathrm{d}\Omega = \frac{\beta^2 \omega^4 \mathscr{E}_0^2}{8\pi c^3} \sin^2\theta\,\mathrm{d}\Omega ,$$

wobei die Zeitableitung durch Punkte gekennzeichnet ist.

Den erhaltenen Ausdruck dividieren wir durch die Energie $\hbar\omega$ eines Quants und erhalten die Streuwahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

$$\mathrm{d}P_{\mathrm{Ray}} = \frac{\beta^2 \omega^3 \mathscr{E}_0^2}{8\pi \hbar c^3} \sin^2\theta\,\mathrm{d}\Omega . \tag{82.14}$$

Normieren wir die Amplitude der elektromagnetischen Welle auf ein Quant pro Volumeneinheit ($E_0 = 2\sqrt{2\pi\hbar\omega}$) und setzen wir in (82.14) die Polarisierbarkeit für ein isotropes quantenmechanisches System (s. (81.7))

$$\beta = \beta_{zz} = \sum_{p \neq 0} \frac{2 e^2 \omega_{p0} |z_{0p}|^2}{\hbar(\omega_{p0}^2 - \omega^2)}$$

ein, so gelangen wir wieder zum Ausdruck (82.13).

Um die Lebensdauer eines angeregten Zustandes zu berücksichtigen, muß man die Polarisierbarkeit (81.12b) in (82.14) einsetzen. So erhalten wir

$$\mathrm{d}P_{\mathrm{Ray}} = \frac{\omega^4 e^4}{4 c^3 \mu^2} \left| \sum_{p \neq 0} \frac{f_{p0}^x \left[\omega_{p0} - \omega + \frac{\mathrm{i}}{2} \Gamma_{p0} \right]}{\omega_{p0} \left[(\omega_{p0} - \omega)^2 + \frac{1}{4} \Gamma_{p0}^2 \right]} \right|^2 \sin^2\theta\,\mathrm{d}\Omega .$$

Die Intensität der Rayleigh-Streuung nimmt zu, wenn sich die Frequenz des einfallenden Lichtes einer Resonanzfrequenz ω_{p_0} des Atoms nähert, und erreicht für $\omega \approx \omega_{p_0}$ ihren Maximalwert. In diesem Falle ($\omega \approx \omega_{p_0}$) bezeichnet man die Streuung des Lichtes als *Resonanzfluoreszenz.* Eine ausführlichere Darstellung der Theorie der Resonanzfluoreszenz gibt HEITLER [44].

§ 83. Elementare Theorie des Photoeffektes

Wird die Photonenenergie $\hbar\omega$ größer als die Ionisierungsenergie des Atoms, so kann bei der Absorption von Photonen ein Elektron aus einem gebundenen Zustand in einen Zustand des kontinuierlichen Spektrums übergehen. Diese Erscheinung heißt *Photoeffekt.* Der Photoeffekt spielt bei der Absorption von Röntgenstrahlen und γ-Quanten in Materie und bei einigen anderen physikalischen Erscheinungen eine wesentliche Rolle.

Wir wollen die elementare Theorie des Photoeffektes entwickeln. Die Absorptionswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit unter Emission eines Elektrons wird durch die allgemeine Formel (77.4) gegeben. Der Endzustand des Elektrons liegt im kontinuierlichen Spektrum. Die Dichte der Endzustände für die Elektronenemission in den Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega$ ist in nichtrelativistischer Näherung $E = p^2/2\mu$

$$\mathrm{d}\varrho = \frac{V p^2 \,\mathrm{d}\Omega}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}E} = \frac{V p \mu}{(2\pi\hbar)^3} \,\mathrm{d}\Omega, \tag{83.1}$$

wenn V das Volumen des Systems ist.

Zur Vereinfachung der Rechnungen werden wir die Wechselwirkung zwischen Elektron und Atom im Endzustand nicht berücksichtigen, d. h., wir werden den Endzustand des Elektrons durch ebene Wellen beschreiben

$$\psi_{\mathfrak{q}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(\mathrm{i}\mathfrak{q}\mathfrak{r}), \quad \mathfrak{q} = \frac{\mathfrak{p}}{\hbar} = \frac{\mu\mathfrak{v}}{\hbar}, \tag{83.2}$$

die auf das Volumen V normiert sind. Diese Näherung ist zulässig, wenn die Energie der emittierten Elektronen groß gegenüber der Ionisierungsenergie des Atoms ist, d. h., wenn die Ungleichung

$$\frac{\mu v^2}{2} \gg \mathrm{I} = \frac{Z^2 e^4 \mu}{2\hbar^2} \quad \text{oder} \quad \xi = \frac{Ze^2}{\hbar v} \ll 1 \tag{83.3}$$

erfüllt ist. Die Größe ξ^2 ist das Verhältnis der Ionisierungsenergie zur kinetischen Energie des emittierten Elektrons. Wegen $\mu v^2/2 = \hbar\omega - I$ folgt aus (83.3), daß die Photonenenergie genügend groß sein muß. Andererseits muß die Energie der Photonen klein gegenüber der Ruhenergie der Elektronen sein, damit man das Problem in nichtrelativistischer Näherung lösen kann.

Als Anfangszustand des Elektrons wählen wir die Wellenfunktion des 1s-Zustandes:

$$\psi_0 = (\pi a^3)^{-1/2} \mathrm{e}^{-r/a}, \quad a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2 Z}. \tag{83.4}$$

Durch Einsetzen von (83.1) in (77.4) finden wir die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Elektrons pro Sekunde in den Raumwinkel $\mathrm{d}\,\Omega$ unter Absorption eines Photons

$$\mathrm{d}P = \frac{Vp\mu}{(2\pi\hbar^2)^2}\,|\langle q|\boldsymbol{w}^*|0\rangle|^2\,\mathrm{d}\Omega. \tag{83.5}$$

Der Operator für die Absorption der elektromagnetischen Welle ist nach (78.4a) und (78.5) auf ein Photon pro Volumeneinheit normiert und hat die Gestalt

$$\boldsymbol{w}^* = \frac{e}{\mu}\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathfrak{k}\mathfrak{r}}(-\mathrm{i}\hbar\mathfrak{u}\nabla)\,. \tag{83.6}$$

Wir benutzen (83.2) und (83.6) in (83.5) und finden

$$\mathrm{d}P = \frac{e^2 p}{2\pi\hbar\mu\omega}\left|\int \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathfrak{k}-\mathfrak{q})\mathfrak{r}}(\mathfrak{u}\nabla)\,\psi_0\,\mathrm{d}\tau\right|^2\mathrm{d}\Omega. \tag{83.7}$$

In diesem Ausdruck integrieren wir partiell und verwenden die Orthogonalität der Vektoren $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{u}$. Weiter führen wir den Vektor $\hbar\mathfrak{K}$ des auf das Atom übertragenen Impulses

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{k} - \mathfrak{q} \tag{83.8}$$

ein und erhalten mit Hilfe von (83.4)

$$\int \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathfrak{k}-\mathfrak{q})\mathfrak{r}}(\mathfrak{u}\nabla)\,\psi_0\,\mathrm{d}\tau = (\mathfrak{u}\mathfrak{q})\int \psi_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathfrak{K}\mathfrak{r}}\,\mathrm{d}\tau =$$

$$= \frac{4\pi(\mathfrak{u}\mathfrak{q})}{K}\int \psi_0(r)\,r\,(\sin Kr)\,\mathrm{d}r = \frac{8\sqrt{\pi}\,(\mathfrak{u}\mathfrak{q})\,a^{3/2}}{(1+a^2K^2)^2}\,.$$

Mit diesem Ergebnis gehen wir in (83.7) ein und bekommen

$$\mathrm{d}P = \frac{32\,e^2 a^3(\mathfrak{u}\vec{\mathfrak{q}})^2 q}{\hbar\mu\omega(1+a^2K^2)^4}\,\mathrm{d}\Omega. \tag{83.9}$$

Die Formel (83.9) liefert die Winkelverteilung der emittierten Elektronen. Wir bezeichnen den Winkel zwischen dem Vektor $\mathfrak{k}$ des Photons und dem Vektor $\mathfrak{q}$ des Elektrons mit θ und den Winkel zwischen den Ebenen $\mathfrak{k}\mathfrak{q}$ und $\mathfrak{u}\mathfrak{k}$ mit Φ. Damit bekommen wir

$$(\mathfrak{u}\mathfrak{q})^2 = \mathfrak{q}^2\sin^2\theta\cos^2\Phi \tag{83.10}$$

und weiter aus (83.8)

$$K^2 = k^2 + q^2 - 2kq\cos\theta\,.$$

Auf Grund der Ungleichung (83.3) ist die kinetische Energie des Elektrons ungefähr gleich der Photonenenergie $\hbar\omega \approx \frac{1}{2}\mu v^2$, demnach ist

$$k = \frac{\omega}{c} \approx \frac{\mu v^2}{2\hbar c}$$

und somit $k/q \approx v/2c$. Weiter finden wir unter Verwendung von (83.4) $ka \approx v/c\,\xi \sim 1$. Aus (83.3) und (83.4) folgt $qa = 1/\xi \gg 1$. Die erhaltenen Beziehungen ergeben

die Näherungsgleichung

$$1 + K^2a^2 \approx q^2a^2\left(1 - \frac{v}{c}\cos\theta\right). \tag{83.11}$$

Einsetzen von (83.10) und (83.11) in (83.9) liefert

$$\mathrm{d}P = \frac{e^2}{\hbar c}\,\frac{32Z^5p}{\mu a_0^5 kq^6}\,\frac{\sin^2\theta\cos^2\Phi}{\left(1 - \frac{v}{c}\cos\theta\right)^4}\,\mathrm{d}\Omega \tag{83.12}$$

mit dem Bohrschen Radius $a_0 = \hbar^2/\mu e^2$.

Die meisten Elektronen werden also in Richtung der elektrischen Feldstärke in der elektromagnetischen Welle ($\theta = \pi/2$, $\Phi = 0$) emittiert, d. h. senkrecht zur Einfallsrichtung des Photons. Der Winkel θ im Nenner von (83.12) verschiebt das Maximum der Emission ein wenig nach vorn. Diese Verschiebung des Maximums wird mit zunehmender Geschwindigkeit der Elektronen größer. Im relativistischen Fall ist das Maximum stark nach vorn verschoben.

Die Wahrscheinlichkeit des Photoeffektes durch Ausschlagen eines Elektrons aus dem 1s-Zustand eines Atoms nimmt mit wachsendem Z stark zu (wie Z^5). Wegen $kq^6 \sim (\hbar\omega)^{7/2}$ nimmt die Wahrscheinlichkeit des Photoeffektes im Gültigkeitsbereich der durchgeführten Rechnungen ($I \ll \hbar\omega \ll \mu c^2$) mit wachsender Frequenz des Photons rasch ab.

Dividieren wir die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit (83.12) durch die Stromdichte der einfallenden Photonen, die bei der Normierung (83.6) gleich c ist, so erhalten wir den effektiven differentiellen Querschnitt des Photoeffektes.

Ist die Energie eines Photons nur wenig größer als die Ionisierungsenergie I, dann kann man den Endzustand des Elektrons nicht durch ebene Wellen beschreiben, sondern muß die exakten Elektronenfunktionen im kontinuierlichen Spektrum verwenden. Die nichtrelativistischen Rechnungen mit den Wellenfunktionen des kontinuierlichen Spektrums im Coulomb-Feld sind von Stobbe [45] durchgeführt worden. Die Rechnungen zeigen, daß die Coulomb-Wechselwirkung die Wahrscheinlichkeit des Photoeffektes um den Faktor

$$F(\xi) = 2\pi\sqrt{\frac{I}{\hbar\omega}}\,\frac{\exp(-4\xi\,\mathrm{arcctg}\,\xi)}{1 - \mathrm{e}^{-2\pi\xi}}$$

herabsetzt. Liegt $\hbar\omega$ sehr dicht bei I, dann geht $\xi \to \infty$, und der Faktor $F(\xi)$ strebt gegen 0,12.

§ 84. Übergänge infolge einer zeitunabhängigen Wechselwirkung

Wir wollen jetzt Übergänge infolge zeitunabhängiger Wechselwirkungen behandeln. Zu diesen Übergängen gehören: *a)* die *innere Konversion*, d. h. die Übertragung der Anregungsenergie des Kerns auf die Atomelektronen, und *b)* der *Auger-Effekt* — der Umbau der Elektronenhülle von Atomen mit mehreren Elektronen, wobei ein Elektron aus dem Atom hinausfliegt.

In diesem Paragraphen behandeln wir die innere Konversion. Diese Bezeichnung stammt von dem ursprünglich eingenommenen falschen Standpunkt, nach dem die Übertragung der Anregungsenergie des Kerns auf die Atomelektronen als Kernphotoeffekt infolge vom Kern emittierter Photonen angesehen wurde. Später stellte sich heraus, daß die Anregungsenergie des Kerns auch dann auf die Elektronen übertragen werden kann, wenn die Emission eines Photons absolut verboten ist, d. h. zwischen Zuständen mit dem Gesamtdrehimpuls Null ($0 \sim 0$-Übergänge, s. § 79). Die innere Konversion und die Photonenemission durch den Kern sind zwei verschiedene Möglichkeiten, durch die der Atomkern aus dem angeregten in den Grundzustand übergehen kann. Der Berechnung der Wahrscheinlichkeit für die innere Konversion sind viele Arbeiten gewidmet [46], die sich durch die verwendete Näherung für die Wellenfunktionen der Atomelektronen und den Übergangsoperator voneinander unterscheiden. Hier behandeln wir die elementare Theorie der inneren Konversion, in der die Wellenfunktionen der emittierten Elektronen als ebene Wellen angesetzt werden und die nichtrelativistische Näherung verwendet wird (s. § 83).

Wir beschreiben also den Anfangszustand des Elektrons durch die Funktion

$$\psi_0(r) = (\pi a^3)^{-1/2} e^{-r/a}, \quad a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2 Z} \tag{84.1}$$

und den Endzustand durch die Wellenfunktion

$$\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) = V^{-1/2} e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}. \tag{84.1a}$$

Die Wellenfunktionen für den Anfangs- und den Endzustand des Kerns seien $\varphi_0(q)$ bzw. $\varphi_b(q)$. Die Wellenfunktionen für Anfangs- und Endzustand des ganzen Systems sind dann

$$|0\rangle = \psi_0(r)\, \varphi_0(q) \quad \text{und} \quad |kb\rangle = \psi_k(r)\, \varphi_b(q). \tag{84.2}$$

Die Wahrscheinlichkeit der inneren Konversion pro Zeiteinheit wird für ein Elektron im 1s-Zustand durch den allgemeinen Ausdruck

$$dP_{b0} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle kb|\boldsymbol{W}|0\rangle|^2 \, d\varrho \tag{84.3}$$

gegeben, wenn $d\varrho = V\mu\hbar k\, d\Omega/(2\pi\hbar)^3$ die Zahl der Endzustände der pro Energieeinheit in den Raumwinkel $d\Omega$ emittierten Elektronen ist.

Ist die Wellenlänge, die der Anregungsenergie des Atomkerns entspricht, bedeutend größer als a, dann ist die Retardierung der Wechselwirkung gering, und der Operator $\boldsymbol{W}$ reduziert sich auf die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Elektron und den Protonen des Kerns,

$$\boldsymbol{W} = \sum_{\alpha=1}^{Z} \frac{e^2}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{q}_\alpha|}, \tag{84.4}$$

$\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{q}_\alpha$ sind dabei die Ortsvektoren des Elektrons und der Protonen vom Massenmittelpunkt des Kerns aus. Der Operator (84.4) enthält keine Spinvariablen, daher können wir nicht die Übergänge im Kern beschreiben, bei denen magnetische Multipolstrahlung emittiert wird.

Für $r \gg \mathfrak{q}_\alpha$ kann man den Operator $\boldsymbol{W}$ nach Kugelfunktionen entwickeln

$$\boldsymbol{W} = \sum_\alpha \sum_{l=0}^{\infty} \sum_M \frac{4\pi e^2}{(2l+1)\,r} \left(\frac{q_\alpha}{r}\right)^l Y_{lM}(\Theta, \Phi)\, Y^*_{lM}(\theta_\alpha \varphi_\alpha). \tag{84.5}$$

Die Winkel Θ und Φ geben die Richtung von $\mathfrak{r}$ an, θ_α und φ_α bestimmen die Richtung von $\mathfrak{q}_\alpha$.

Mit (84.2) und (84.5) bekommen wir

$$\langle kb|\boldsymbol{W}|0\rangle = \sum_{l,M} \frac{4\pi e^2}{2l+1} \left\langle b \left| \sum_\alpha q_\alpha^l\, Y^*_{lM}(\theta_\alpha \varphi_\alpha) \right| 0 \right\rangle \left\langle k \left| \frac{Y_{lM}(\Theta\Phi)}{r^{l+1}} \right| 0 \right\rangle. \tag{84.6}$$

Setzen wir die Wellenfunktionen (84.1) und (84.1a) ein, so wird aus dem Matrixelement mit der Integration über den Ort des Elektrons das Integral

$$\left\langle k \left| \frac{Y_{lM}(\Theta, \Phi)}{r^{l+1}} \right| 0 \right\rangle = (\pi a^3 V)^{-1/2} \int r^{-l-1}\, Y_{lM}(\Theta, \Phi) \exp\left(-\frac{r}{a} - \mathrm{i}\,\mathfrak{k}\mathfrak{r}\right) d\tau.$$

Ferner entwickeln wir $\exp(-\mathrm{i}\mathfrak{k}\mathfrak{r})$ nach Kugelfunktionen

$$\exp(-\mathrm{i}\mathfrak{k}\mathfrak{r}) = 4\pi \sum_{l,m} (-\mathrm{i})^l j_l(kr)\, Y_{lm}(\theta, \varphi)\, Y^*_{lM}(\Theta, \Phi),$$

θ und φ sind die Winkel zur Festlegung der Richtung von $\mathfrak{k}$. Nach Integration über die Winkel Θ und Φ erhalten wir

$$\left\langle k \left| \frac{Y_{lM}(\Theta, \Phi)}{r^{l+1}} \right| 0 \right\rangle = 4 \sqrt{\frac{\pi}{Va^3}}\, (-\mathrm{i})^l\, Y_{lM}(\theta, \varphi) \int r^{1-l} j_l(kr) \exp\left(-\frac{r}{a}\right) dr. \tag{84.7}$$

Bei der Ausrechnung des Integrals muß man beachten, daß in unserer Näherung ($ka \gg 1$) wegen der raschen Oszillation der sphärischen Bessel-Funktionen nur kleine r in dem Integral wesentlich sind; deshalb ist

$$\int_0^\infty r^{1-l} j_l(kr) \exp\left(-\frac{r}{a}\right) dr \approx \frac{k^{l-2}}{1\cdot 3\cdot 5 \ldots (2l-1)}.$$

Diesen Wert setzen wir in (84.7) ein, anschließend verwenden wir (84.6) in (84.3) und erhalten durch Integration über die Winkel des emittierten Elektrons (unter Beachtung der Orthogonalität der Kugelfunktionen) die Wahrscheinlichkeit für die innere Konversion (an einem Elektron) pro Zeiteinheit

$$P_{bk} = 64\pi \frac{e^4 \mu}{(\hbar a)^3} \sum_{lM} \frac{k^{2l-3}}{[1\cdot 3\cdot 5 \ldots (2l+1)]^2} \left| \left\langle b \left| \sum_\alpha q_\alpha^l\, Y_{lM}(\theta_\alpha \varphi_\alpha) \right| 0 \right\rangle \right|^2. \tag{84.8}$$

Das Quadrat des Matrixelementes in (84.8) ist der reduzierten Wahrscheinlichkeit des Überganges im Kern proportional, der der Emission von elektromagnetischer Strahlung des Typs El entspricht (s. [47]). Wir erinnern daran, daß die Formel (84.8) unter den Bedingungen $v/c \ll 1$ und $Ze^2/\hbar v \ll 1$ abgeleitet worden ist.

§ 85*. Übergangswahrscheinlichkeit mit S-Matrix

In § 74 haben wir den allgemeinen Ausdruck (74.11) für das Matrixelement $a_{nm}(t)$ gefunden, das den Übergang aus dem Zustand $|m\rangle$ in den Zustand $|n\rangle$ infolge der Störung W kennzeichnet. Die Zustände $|m\rangle$ und $|n\rangle$ und ihre Energien E_m und E_n sollen Eigenfunktionen und Eigenwerte des Hamilton-Operators $\boldsymbol{H}_0$ zweier Teilsysteme sein, der Operator $\boldsymbol{W}$ für die Wechselwirkung zwischen diesen Teilsystemen soll für die Übergänge verantwortlich sein. In der Schrödinger-Darstellung ist der Operator $\boldsymbol{W}$ zeitunabhängig.[1])

Ist die Anfangszeit $-\infty$ und die Endzeit $t = \infty$, dann bezeichnet man die Matrixelemente $a_{nm}(\infty)$ mit $\langle n|\boldsymbol{S}|m\rangle$ und nennt sie *Matrixelemente der* $\boldsymbol{S}$*-Matrix*. Demnach ist

$$\langle n|\boldsymbol{S}|m\rangle = \left\langle n \left| \boldsymbol{P} \exp\left\{ -\frac{\mathrm{i}}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\boldsymbol{W}}(t)\, \mathrm{d}t \right\} \right| m \right\rangle \tag{85.1}$$

mit

$$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{P} \exp\left\{ -\frac{\mathrm{i}}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\boldsymbol{W}}(t)\, \mathrm{d}t \right\} \equiv$$

$$\equiv 1 + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\boldsymbol{W}}(t)\, \mathrm{d}t + \left(\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t_1 \int_{-\infty}^{t_1} \mathrm{d}t_2\, \tilde{\boldsymbol{W}}(t_1) \tilde{\boldsymbol{W}}(t_2) +$$

$$+ \left(\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t_1 \int_{-\infty}^{t_1} \mathrm{d}t_2 \int_{-\infty}^{t_2} \mathrm{d}t_3 \tilde{\boldsymbol{W}}(t_1) \tilde{\boldsymbol{W}}(t_2) \tilde{\boldsymbol{W}}(t_3) + \cdots, \tag{85.2}$$

$$\tilde{\boldsymbol{W}}(t) = \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar} \boldsymbol{H}_0 t\right) \boldsymbol{W} \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar} \boldsymbol{H}_0 t\right). \tag{85.3}$$

Da (85.2) durch eine Reihe dargestellt wird, kann man die Matrixelemente (85.1) als Summe von Matrixelementen verschiedener Ordnungen schreiben:

$$\langle n|\boldsymbol{S}|m\rangle = \sum_{\alpha}^{\infty} \langle n|\boldsymbol{S}^{(\alpha)}|m\rangle. \tag{85.4}$$

Dabei sind

$$\langle n|\boldsymbol{S}^0|m\rangle = \langle n|m\rangle,$$

$$\langle n|\boldsymbol{S}^{(1)}|m\rangle = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \left\langle n \left| \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\boldsymbol{W}}(t)\, \mathrm{d}t \right| m \right\rangle,$$

$$\langle n|\boldsymbol{S}^{(2)}|m\rangle = \left(\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\right)^2 \left\langle n \left| \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t_1 \int_{-\infty}^{t_1} \mathrm{d}t_2 \tilde{\boldsymbol{W}}(t_1)\, \tilde{\boldsymbol{W}}(t_2) \right| m \right\rangle$$

usw.

---

[1]) In § 74 ist der Fall behandelt worden, daß der Operator $\boldsymbol{W}$ nur zu einem Teilsystem gehört (zum Beispiel zum Atom). $\boldsymbol{W}$ war dann eine äußere Störung mit der entsprechenden Zeitabhängigkeit (zum Beispiel eine Lichtquelle).

Mit Hilfe von (85.3) kann man das Matrixelement erster Ordnung in die Gestalt

$$\langle n|\boldsymbol{S}^{(1)}|m\rangle = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\langle n|\boldsymbol{W}|m\rangle \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(E_n-E_m)t/\hbar}\,\mathrm{d}t = -2\pi\mathrm{i}\,\delta(E_n-E_m)\,\langle n|\boldsymbol{W}|m\rangle \qquad (85.5)$$

bringen. Weiter wollen wir das Matrixelement zweiter Ordnung umformen:

$$\langle n|\boldsymbol{S}^{(2)}|m\rangle = \left(\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\right)^2 \sum_f \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t_1 \langle n|\tilde{\boldsymbol{W}}(t_1)|f\rangle \int\limits_{-\infty}^{t_1} \mathrm{d}t_2\,\langle f|\tilde{\boldsymbol{W}}(t_2)|m\rangle =$$

$$= \left(\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\right)^2 \sum_f \langle n|\boldsymbol{W}|f\rangle\,\langle f|\boldsymbol{W}|m\rangle \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(E_n-E_f)t_1/\hbar}\,\mathrm{d}t_1 \int\limits_{-\infty}^{t_1} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(E_f-E_m)t_2/\hbar}\,\mathrm{d}t_2 .$$

Zur Berechnung des zweiten Integrals in dem erhaltenen Ausdruck substituieren wir $E_f - E_m \to E_f - E_m - \mathrm{i}\eta$, wobei η eine kleine positive Größe ist, die die Konvergenz des Integrals an der unteren Grenze gewährleistet. In den endgültigen Ausdrücken muß man zur Grenze $\eta \to 0$ übergehen. Auf diese Weise wird

$$\int\limits_{-\infty}^{t_1} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(E_f-E_m)t/\hbar}\,\mathrm{d}t \to \int\limits_{-\infty}^{t_1} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(E_f-E_m-\mathrm{i}\eta)t/\hbar}\,\mathrm{d}t = \mathrm{i}\hbar\,\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(E_f-E_m-\mathrm{i}\eta)t_1/\hbar}}{E_m-E_f+\mathrm{i}\eta}$$

und folglich

$$\langle n|\boldsymbol{S}^{(2)}|m\rangle = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\sum_f \frac{\langle n|\boldsymbol{W}|f\rangle\,\langle f|\boldsymbol{W}|m\rangle}{E_m-E_f+\mathrm{i}\eta}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(E_n-E_m-\mathrm{i}\eta)t/\hbar}\,\mathrm{d}t =$$

$$= -2\pi\mathrm{i}\,\delta(E_n-E_m)\sum_f \frac{\langle n|\boldsymbol{W}|f\rangle\,\langle f|\boldsymbol{W}|m\rangle}{E_m-E_f+\mathrm{i}\eta} . \qquad (85.6)$$

Ähnlich können auch die Matrixelemente der nächsten Ordnungen umgeformt werden.

Im folgenden werden wir nur die Übergänge betrachten, bei denen der Endzustand nicht gleich dem Anfangszustand ist. Dann ist $\langle n|m\rangle = 0$ (der allgemeine Fall wird in § 107 behandelt).

Unter Verwendung von (85.5) und (85.6) und durch ähnliche Umformungen der anderen Summanden in (85.4) kann man die Elemente der $\boldsymbol{S}$-Matrix also in die Gestalt

$$\langle n|\boldsymbol{S}|\,m\rangle = -2\pi\mathrm{i}\,\delta(E_n-E_m)\,\langle n|\boldsymbol{T}|m\rangle \qquad (85.7)$$

bringen mit

$$\langle n|\boldsymbol{T}|m\rangle = \langle n|\boldsymbol{W}|m\rangle + \sum_f \frac{\langle n|\boldsymbol{W}|f\rangle\,\langle f|\boldsymbol{W}|m\rangle}{E_m-E_f+\mathrm{i}\eta} +$$

$$+ \sum_{f,f'} \frac{\langle n|\boldsymbol{W}|f\rangle\,\langle f|\boldsymbol{W}|f'\rangle\,\langle f'|\boldsymbol{W}|m\rangle}{(E_m-E_f+\mathrm{i}\eta)\,(E_m-E_{f'}+\mathrm{i}\eta)} + \cdots . \qquad (85.8)$$

Das Matrixelement $\langle n|\boldsymbol{T}|m\rangle$ ist ein *Element der Übergangsmatrix auf der Energieschale.*

Die Funktionen $|f\rangle$ der Zwischenzustände sind Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}_0$, daher kann man (85.8) einfach umformen. Zum Beispiel kann man die einzelnen Summanden in der zweiten Summe in (85.8) in der Form

$$\frac{\langle n|\boldsymbol{W}|f\rangle\,\langle f|\boldsymbol{W}|m\rangle}{E_m - E_f + \mathrm{i}\eta} = \langle n|\boldsymbol{W}|f\rangle\,\langle f|(E_m - \boldsymbol{H}_0 + \mathrm{i}\eta)^{-1}|f\rangle\,\langle f|\boldsymbol{W}|m\rangle$$

schreiben. Man kann also die Energienenner in (85.8) als die Mittelwerte des Operators $(E_m - H_0 + \mathrm{i}\eta)^{-1}$ in den entsprechenden Zwischenzuständen auffassen. Somit kann man die Gleichung in Operatorform bringen:

$$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{W} + \boldsymbol{W}(E_m - \boldsymbol{H}_0 + \mathrm{i}\eta)^{-1}\boldsymbol{W} + \boldsymbol{W}(E_m - \boldsymbol{H}_0 + \mathrm{i}\eta)^{-1}\boldsymbol{W}(E_m - \boldsymbol{H}_0 + \mathrm{i}\eta)^{-1}\boldsymbol{W} + \cdots.$$

Die erhaltene Operatorgleichung kann als Lösung der Operatorgleichung

$$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{W} + \boldsymbol{W}(E_m - \boldsymbol{H}_0 + \mathrm{i}\eta)^{-1}\boldsymbol{T} \tag{85.9}$$

durch sukzessive Approximation angesehen werden.

Die Übergangswahrscheinlichkeit nach unendlich langer Zeit wird nach (85.7) durch die Gleichung

$$w_{nm}(\infty) = |\langle n|\boldsymbol{S}|m\rangle|^2 = 4\pi^2\delta^2(E_n - E_m)|\langle n|\boldsymbol{T}|m\rangle|^2$$

gegeben. Das Quadrat der δ-Funktion schreiben wir in der Form

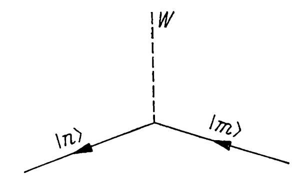
$$\delta^2(E_n - E_m) = \frac{\delta(E_n - E_m)}{2\pi\hbar}\lim_{T\to\infty}\int_{-T}^{T} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(E_n - E_m)t/\hbar}\mathrm{d}t = \frac{\delta(E_n - E_m)}{2\pi\hbar}\lim_{T\to\infty}\int_{-T}^{T}\mathrm{d}t$$

und erhalten für die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

$$P_{nm} = \frac{w_{nm}(\infty)}{\lim\limits_{T\to\infty}\int_{-T}^{T}\mathrm{d}t} = \frac{2\pi}{\hbar}\,\delta(E_n - E_m)\,|\langle n|\boldsymbol{T}|m\rangle|^2. \tag{85.10}$$

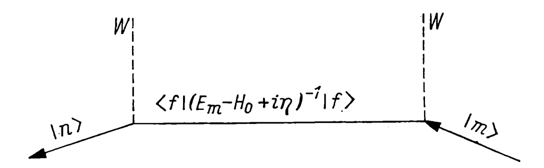
In erster Ordnung der Störungstheorie ist $\boldsymbol{T} = \boldsymbol{W}$, und (85.10) stimmt mit (77.4) überein. Ist der Operator $\boldsymbol{W}$ klein, so kann man einen guten Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit bekommen, wenn man in der Reihe (85.8) nur die ersten paar von Null verschiedenen Summanden mitnimmt. Für große Werte von $\boldsymbol{W}$ muß man viele Glieder der unendlichen Reihe (85.8) verwenden oder die Integralgleichung lösen, die der Operatorgleichung (85.9) entspricht.

Die Matrixelemente der verschiedenen Ordnungen in (85.8) stellt man graphisch durch *Graphen* oder *Feynman-Diagramme* dar [48]. Wenn $\boldsymbol{W}$ ein konstantes äußeres Feld ist, das auf ein Teilchen wirkt, dann gehört zu dem Matrixelement erster Ordnung das Diagramm



in dem Anfangs- und Endzustand durch gerade Linien und das äußere Feld $\boldsymbol{W}$ durch eine gestrichelte Linie dargestellt werden. Dieses Diagramm stellt die Streuung eines Teilchens an einem äußeren Feld dar.

Dem Matrixelement zweiter Ordnung in (85.8) entspricht das Diagramm



das die zweifache Streuung eines Teilchens an einem äußeren Feld darstellt. Auf diese Weise kann man Vielfachstreuungen darstellen. Die Feynman-Diagramme für die Wechselwirkung von Elektronen mit einem veränderlichen elektromagnetischen Feld werden wir in § 146 behandeln.

X. SYSTEME AUS GLEICHARTIGEN TEILCHEN

§ 86. Die Schrödinger-Gleichung für ein System aus gleichartigen Teilchen

Bisher haben wir in allen Paragraphen die Bewegung eines Teilchens in einem gegebenen äußeren Feld behandelt. Jetzt wollen wir sehen, wie man diese Ergebnisse für die Bewegung mehrerer Teilchen verallgemeinern kann. Unser System soll aus N miteinander wechselwirkenden Teilchen bestehen. Beachtet man, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wechselwirkung endlich ist, dann hängt bereits die klassische Wechselwirkungsenergie von der ganzen Geschichte der Teilchen ab und wird nicht durch die Orte der Teilchen zu der betreffenden Zeit bestimmt. Falls aber die Relativgeschwindigkeiten der Teilchen in dem System klein gegenüber der Lichtgeschwindigkeit sind, dann ändert sich die Konfiguration des Systems (d. h. die räumliche Anordnung der Teilchen) während der Zeit nur wenig, die zur Übertragung der Wechselwirkung zwischen den Teilchen notwendig ist. In diesem Falle kann man bis zu Gliedern der Größenordnung $(v/c)^2$ (s. [49] und § 65) die klassische Hamilton-Funktion als Funktion allein der Orte und der Impulse aller Teilchen des Systems definieren. Sind die Geschwindigkeiten der Teilchen mit der Lichtgeschwindigkeit vergleichbar, dann muß man neben den Teilchen auch das Feld betrachten, das die Wechselwirkung überträgt. Das System wird deshalb unendlich viele Freiheitsgrade haben.

Wir wollen Systeme behandeln, für die die nichtrelativistische Näherung brauchbar ist. In diesem Falle kann man den Hamilton-Operator in der Form

$$\boldsymbol{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m_i} + \boldsymbol{V}(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \ldots) + \boldsymbol{W} \tag{86.1}$$

schreiben. $\boldsymbol{V}$ ist dabei der Operator für die Wechselwirkungsenergie als Funktion der Orte aller Teilchen; $\boldsymbol{W}$ ist der Operator für die Spin-Bahn-Wechselwirkung, für die Wechselwirkung zwischen den Spins der Teilchen und dem Teil der potentiellen Energie, der von den Impulsen der Teilchen abhängt und die Retardierung der Wechselwirkung teilweise berücksichtigt. Der Operator $\boldsymbol{W}$ ist also eine Funktion der Spin- und Impulsoperatoren der Teilchen. Die durch den Operator $\boldsymbol{W}$ beschriebene Wechselwirkung ist von der Größenordnung $(v/c)^2$ und kann in der nichtrelativistischen Theorie mit der Störungstheorie behandelt werden.

Die Wellenfunktion, die der Schrödinger-Gleichung

$$\left(\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \boldsymbol{H}\right) \psi = 0 \tag{86.2}$$

mit dem Hamilton-Operator (86.1) genügt, ist je nach der Wahl der Darstellung eine Funktion der Zeit, der Spin- und der Ortskoordinaten oder eine Funktion der Zeit, der Spinvariablen und der Impulse der Teilchen usw.

Sind alle Teilchen eines Systems gleichartig ($m = m_i$ usw.), d. h. voneinander nicht zu unterscheiden, dann bleibt der Hamilton-Operator (86.1) bei der Vertauschung eines beliebigen Teilchenpaares unverändert. Wir bezeichnen den Operator für die Vertauschung der Teilchen mit den Nummern k und l mit $\boldsymbol{P}_{kl}$; mathematisch besagt dann die Gleichheit der Teilchen im System, daß der Hamilton-Operator (86.1) mit dem Operator für die Vertauschung eines beliebigen Teilchenpaares vertauschbar ist:

$$\boldsymbol{P}_{kl}\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}\boldsymbol{P}_{kl}. \tag{86.3}$$

Da die Operatoren $\boldsymbol{P}_{kl}$ und $\boldsymbol{H}$ miteinander kommutieren, sind die Eigenwerte des Operators $\boldsymbol{P}_{kl}$ Integrale der Bewegung.

Zur Bestimmung der Eigenfunktionen und der Eigenwerte des Vertauschungsoperators zweier Teilchen $\boldsymbol{P}_{12}$ betrachten wir ein System, das nur aus zwei gleichartigen Teilchen besteht. In diesem Falle müssen die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{P}_{12}$ die Gleichung

$$\boldsymbol{P}_{12}\,\psi(1, 2) = \lambda\psi(1, 2) \tag{86.4}$$

befriedigen, wobei λ ein reeller Eigenwert ist (der Operator $\boldsymbol{P}_{12}$ ist hermitesch). Wendet man auf diese Gleichung den Vertauschungsoperator $\boldsymbol{P}_{12}$ noch einmal an, so ergibt sich

$$\boldsymbol{P}_{12}^2\,\psi(1, 2) = \lambda^2\psi(1, 2). \tag{86.5}$$

Andererseits folgt aus der Definition des Vertauschungsoperators

$$\boldsymbol{P}_{12}\,\psi(1, 2) = \psi(2, 1),$$

daher ist $\boldsymbol{P}_{12}^2\;\psi(1, 2) = \psi(1, 2)$. Mit diesem Resultat erhalten wir aus (86.5)

$$\lambda^2 = 1 \quad \text{oder} \quad \lambda = \pm 1.$$

Der Vertauschungsoperator hat also nur die beiden Eigenwerte ± 1. Die Eigenfunktion $\psi_s(1, 2)$ zum Eigenwert $\lambda = 1$ heißt *symmetrische Funktion* und gehorcht der Gleichung

$$\boldsymbol{P}_{12}\,\psi_s(1, 2) = \psi_s(1, 2). \tag{86.6}$$

Die Eigenfunktion $\psi_a(1, 2)$ zum Eigenwert $\lambda = -1$ wird als *antisymmetrische Funktion* bezeichnet. Sie ist durch die Gleichung

$$\boldsymbol{P}_{12}\,\psi_a(1, 2) = -\psi_a(1, 2)$$

definiert.

Wie die Erfahrung lehrt, wird ein System aus zwei Elektronen oder zwei Protonen oder zwei Neutronen in allen Zuständen nur durch antisymmetrische Funktionen beschrieben. Ein System aus zwei α-Teilchen wird immer durch eine symmetrische Funktion beschrieben. Die Symmetrieeigenschaft bei Vertauschungen eines Teilchenpaares ist also ein Integral der Bewegung (wegen der Vertauschbarkeit von $\boldsymbol{P}_{12}$ und $\boldsymbol{H}$) und wird durch die Art der Teilchen im System bestimmt.

Diese Feststellung kann unmittelbar auch auf Systeme verallgemeinert werden, die aus beliebig vielen gleichen Teilchen bestehen. Da die Teilchen gleichartig sind, muß die Wellenfunktion des Systems die gleichen Symmetrieeigenschaften (Symmetrie oder Antisymmetrie) bei der Vertauschung eines beliebigen Teilchenpaares haben. Formal mathematisch können die Wellenfunktionen für Systeme mit mehr

als zwei Teilchen auch eine kompliziertere Symmetrie haben; denn alle diese Funktionen sind Lösungen der entsprechenden Schrödinger-Gleichung. Die Erfahrung lehrt aber, daß in der Natur nur symmetrische oder nur antisymmetrische Zustände bezüglich der Vertauschung eines beliebigen Teilchenpaares realisiert sind.

Die Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen eines Systems können auch durch eine äußere Störung nicht verändert werden, da eine äußere Störung wegen der Gleichartigkeit der Teilchen immer symmetrisch in bezug auf Vertauschungen von Teilchenpaaren sein muß.

Je nach der Teilchenart werden also in der Quantenmechanik die Zustände von Systemen gleichartiger Teilchen entweder durch symmetrische oder durch antisymmetrische Wellenfunktionen beschrieben. Antisymmetrische Funktionen bestimmen Systeme aus Elektronen, Protonen, Neutronen und anderen Teilchen (zusammengesetzten oder einfachen) mit halbzahligem Spin $\left(\frac{1}{2}\hbar, \frac{3}{2}\hbar, \frac{5}{2}\hbar, \ldots\right)$. Systeme aus (einfachen oder zusammengesetzten) Teilchen mit ganzzahligem Spin $(0, \hbar, 2\hbar, \ldots)$ haben symmetrische Wellenfunktionen. Diese Regeln sind Verallgemeinerungen experimenteller Erfahrungen und bilden ein Grundpostulat — das Prinzip der *Ununterscheidbarkeit gleichartiger Teilchen.* Teilchen in Systemen, die durch antisymmetrische Funktionen beschrieben werden, heißen *Fermionen.* Teilchen in Systemen mit symmetrischen Wellenfunktionen werden als *Bosonen* bezeichnet. Erfahrungsgemäß sind alle in der Natur vorkommenden Teilchen entweder Fermionen oder Bosonen.

Im Zusammenhang mit dem Prinzip der Ununterscheidbarkeit gleichartiger Teilchen muß man das in § 3 besprochene Superpositionsprinzip präzisieren. Nicht jede Linearkombination aus beliebigen Lösungen der Schrödinger-Gleichung für ein System gleichartiger Teilchen wird mögliche Zustände dieses Systems darstellen. Die möglichen Zustände des Systems werden nur durch solche Linearkombinationen gegeben, die die Symmetrieeigenschaften bei Vertauschungen von Teilchenpaaren nicht verändern. Zum Beispiel können für Systeme von Elektronen nur antisymmetrische Wellenfunktionen in eine Linearkombination eingehen.

§ 87. Symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktionen

Die allgemeinen Lösungen der Schrödinger-Gleichung (86.2) können bestimmte Symmetrieeigenschaften haben oder auch nicht. Von allen diesen Lösungen darf man für Fermionensysteme nur diejenigen verwenden, die antisymmetrischen Funktionen entsprechen, und für Bosonensysteme diejenigen zu symmetrischen Funktionen. Wir werden zeigen, wie man Lösungen mit den angegebenen Symmetrieeigenschaften erhalten kann. Das System soll aus zwei Teilchen bestehen, und die Funktion $\psi(1, 2)$ sei eine Lösung der Gleichung (86.2). Wegen der Gleichartigkeit der Teilchen ist dann auch die Funktion $\psi(2, 1)$, die durch Vertauschung der Teilchen 1 und 2 aus $\psi(1, 2)$ hervorgeht, eine Lösung der Gleichung (86.2). Aus diesen beiden Lösungen kann man leicht Funktionen mit der erforderlichen Symmetrie bilden. Bis auf einen Normierungsfaktor sind die antisymmetrische

Funktion und die symmetrische Funktion

$$\psi_a = A\,[\psi(1, 2) - \psi(2, 1)],$$
$$\psi_s = B\,[\psi(1, 2) + \psi(2, 1)].$$

Dieses Verfahren zur Antisymmetrisierung und zur Symmetrisierung von Wellenfunktionen kann man auch für den Fall von Systemen aus N gleichartigen Teilchen verallgemeinern. In einem solchen System sind $N!$ verschiedene Vertauschungen der Teilchen möglich. Die Funktion zu einer bestimmten Permutation der Teilchen kann aus der ursprünglichen Funktion $\psi(1, 2, \ldots, N)$ durch fortgesetzte Vertauschung von Teilchenpaaren gewonnen werden. $\boldsymbol{P}_\nu\,\psi(1, 2, \ldots, N)$ soll die Funktion bedeuten, die sich aus $\psi(1, 2, \ldots, N)$ durch ν aufeinanderfolgende Vertauschungen von Teilchenpaaren ergibt. Abgesehen von einem Normierungsfaktor erhält man die symmetrische und die antisymmetrische Funktion nach der Regel

$$\psi_s = A \sum_\nu \boldsymbol{P}_\nu\,\psi(1, 2, \ldots, N), \tag{87.1}$$

$$\psi_a = B \sum_\nu (-1)^\nu \boldsymbol{P}_\nu\,\psi(1, 2, \ldots, N). \tag{87.2}$$

Die Summation läuft über alle $N!$ Funktionen für die verschiedenen möglichen Permutationen der N Teilchen des Systems.

Die exakte Lösung des Vielkörperproblems stößt in der Quantenmechanik auf unüberwindliche mathematische Schwierigkeiten. In einigen Fällen können aber die wesentlichen Eigenschaften quantenmechanischer Systeme erklärt werden, indem man die Methode der sukzessiven Approximation anwendet. In nullter Näherung sieht man dabei die Teilchen als voneinander unabhängig an. In höheren Näherungen wird die Wechselwirkung mit Hilfe der Störungstheorie behandelt. In nullter Näherung ist also der Hamilton-Operator eines Systems gleich der Summe der Hamilton-Operatoren der einzelnen Teilchen:

$$\boldsymbol{H}_0 = \sum_{l=1}^{N} \boldsymbol{H}(l).$$

In diesem Fall wird die Eigenfunktion des Operators $\boldsymbol{H}_0$ als Produkt oder als Linearkombination von Produkten aus den Eigenfunktionen der Operatoren $\boldsymbol{H}(l)$ der einzelnen Teilchen dargestellt; der Eigenwert von $\boldsymbol{H}_0$ ist die Summe der Eigenwerte der Operatoren $\boldsymbol{H}(l)$.

Die Funktion $\varphi_{n_l}(l)$ soll die Gleichung

$$[\boldsymbol{H}(l) - \varepsilon_{n_l}]\,\varphi_{n_l}(l) = 0$$

erfüllen, wobei n_l die Gesamtheit der Quantenzahlen zur Bestimmung des Zustandes des l-ten Teilchens ist. Die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}_0$ zum Eigenwert $E = \sum_l \varepsilon_{n_l}$ sind dann Linearkombinationen aus den Funktionen $\varphi_{n_1}(1)\,\varphi_{n_2}(2)\,\ldots\,\varphi_{n_N}(N)$.

Für Bosonensysteme hat man als Wellenfunktion das symmetrisierte Produkt

$$\psi_s = A \sum_\nu \boldsymbol{P}_\nu\,\varphi_{n_1}(1)\,\varphi_{n_2}(2)\,\ldots\,\varphi_{n_N}(N)$$

zu nehmen, wobei A ein Normierungsfaktor ist. Für Fermionensysteme muß die Wellenfunktion nach (87.2) die Gestalt

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_\nu (-1)^\nu \boldsymbol{P}_\nu \varphi_{n_1}(1)\, \varphi_{n_2}(2) \ldots \varphi_{n_N}(N) \tag{87.3}$$

haben. Man kann die antisymmetrische Wellenfunktion auch als Determinante

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{n_1}(1) & \varphi_{n_1}(2) \ldots \varphi_{n_1}(N) \\ \varphi_{n_2}(1) & \varphi_{n_2}(2) \ldots \varphi_{n_2}(N) \\ \vdots & \vdots \quad\quad \vdots \\ \varphi_{n_N}(1) & \varphi_{n_N}(2) \ldots \varphi_{n_N}(N) \end{vmatrix} \tag{87.4}$$

darstellen. Die Vorzeichenänderung der Funktion (87.4) bei der Vertauschung eines beliebigen Teilchenpaares folgt unmittelbar aus der Vorzeichenänderung der Determinante bei der Vertauschung zweier Spalten.

Aus (87.4) folgt das sogenannte *Pauli-Prinzip*: Ein System aus gleichartigen Fermionen kann sich nicht in einem Zustand befinden, der durch eine Wellenfunktion (87.4) mit zwei oder mehreren gleichen Einteilchen-Zuständen beschrieben wird.

Wenn unter den Einteilchen-Zuständen $n_1, n_2, \ldots, n_N$ auch nur zwei gleich sind, dann verschwindet die Determinante identisch.

In einem System aus gleichartigen Fermionen können sich also nicht zwei (oder mehrere) Teilchen in denselben Zuständen befinden. Natürlich kann man das Pauli-Prinzip in dieser Formulierung nur auf Systeme mit schwach wechselwirkenden Teilchen anwenden, wenn man (wenigstens näherungsweise) von den Zuständen der einzelnen Teilchen sprechen kann.

Im allgemeinen Falle kann man sagen, daß ein System das Pauli-Prinzip erfüllt, wenn es nur durch Wellenfunktionen beschrieben wird, die bei Vertauschungen von Teilchenpaaren antisymmetrisch sind. Weiter muß folgendes bemerkt werden: Obwohl die Funktion (87.4) Zustände des Systems beschreibt, für die sich die einzelnen Teilchen in den Einteilchen-Zuständen $n_1, n_2, \ldots, n_N$ befinden, kann man nicht angeben, welches Teilchen sich gerade in einem dieser Zustände befindet.

In nichtrelativistischer Näherung (und wenn kein äußeres Magnetfeld vorhanden ist) enthält der Hamilton-Operator für ein System gleichartiger Teilchen

$$\boldsymbol{H} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{p}_i^2 + \boldsymbol{V}(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \ldots, \mathfrak{r}_N)$$

keine Spinoperatoren. Die Wellenfunktion des Systems kann daher als Produkt einer reinen *Ortsfunktion* Φ und einer Funktion χ geschrieben werden, die nur von den Spinvariablen abhängt (*Spinfunktion*):

$$\psi(\mathfrak{r}_1 s_1, \mathfrak{r}_2 s_2, \ldots) = \Phi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \ldots)\, \chi(s_1, s_2, \ldots), \tag{87.5}$$

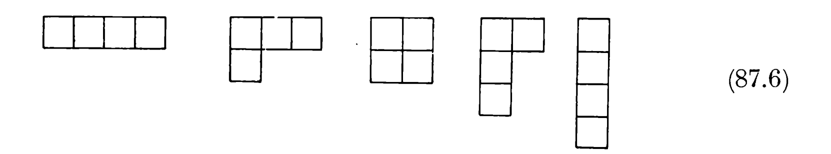
oder als Linearkombination solcher Produkte. Die Wellenfunktion (87.5) als Produkt aus Orts- und Spinfunktion wird häufig auch als erste Näherung für Systeme mit Hamilton-Operatoren benutzt, in denen eine Spin-Bahn-Wechselwirkung enthalten ist.

Die oben angegebenen Symmetrieforderungen an die Wellenfunktionen bei Vertauschungen von Teilchen bezogen sich auf die vollständige Funktion, da die Vertauschung von Teilchen sowohl die Vertauschung der Orte als auch die der Spinvariablen bedeutet. Wird die Funktion ψ als Produkt aus Spin- und Ortsfunktion (oder als Linearkombination solcher Produkte) dargestellt, dann kann die erforderliche Symmetrie der Funktion (87.5) durch mehrere Funktionenpaare Φ und χ erreicht werden, die bei einer Vertauschung der entsprechenden Koordinaten verschiedene Symmetrien haben. Um alle möglichen Arten festzustellen, verwendet man zweckmäßig die *Youngschen Schemata.*

Jedes Youngsche Schema gehört zu einem bestimmten Symmetrietyp bei der Vertauschung der unabhängigen Variablen, die der Vertauschung von Teilchen entspricht. Die Youngschen Schemata für die Ortsfunktion Φ von N Veränderlichen $\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \ldots, \mathfrak{r}_N$ werden durch die möglichen Zerlegungen der Zahl N in eine Summe der Summanden $N_1 + N_2 + \cdots = N$ bestimmt. Diese Zerlegung wird anschaulich durch die Anordnung von N Karos in Zeilen dargestellt. In jeder Zeile sind in abnehmender Reihenfolge $N_1, N_2, \ldots$ Karos enthalten. Zum Beispiel kann man die Zahl $N = 4$ in fünf verschiedenen Arten darstellen

$$4 = 3 + 1 = 2 + 2 = 2 + 1 + 1 = 1 + 1 + 1 + 1.$$

Dementsprechend gibt es für $N = 4$ fünf Youngsche Schemata:



(87.6)

Zur kürzeren Bezeichnung der Youngschen Schemata kann man eckige Klammern verwenden, in denen man die Zahl der Karos in den einzelnen Zeilen des Youngschen Schemas angibt. Die oben angegebenen Youngschen Schemata für $N = 4$ werden demnach durch

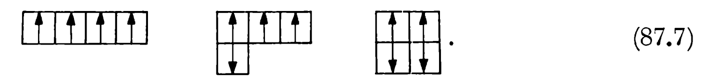
$$[4], \quad [3, 1], \quad [2, 2], \quad [2, 1, 1], \quad [1, 1, 1, 1]$$

bezeichnet. Die Wellenfunktionen zu einem bestimmten Youngschen Schema erhält man durch Symmetrisierung in den Variablen einer jeden Zeile und durch Antisymmetrisierung in den Variablen einer jeden Spalte.

Zum Youngschen Schema [4] gehört eine vollkommen symmetrische Wellenfunktion. Dem Youngschen Schema [1, 1, 1, 1] entspricht eine völlig antisymmetrische Funktion. Die restlichen Youngschen Schemata in (87.6) stellen Wellenfunktionen gemischter Symmetrie dar.

Die Variablen der Spinfunktion χ nehmen für Teilchen mit dem Spin 1/2 nur die beiden Werte $s = \pm \frac{1}{2}$ an; deshalb kann die Funktion χ in nicht mehr als zwei Variablen antisymmetrisiert werden. Die Funktionen χ können mit anderen Worten nur zu Youngschen Schemata mit nicht mehr als zwei Zeilen gehören. Zum Beispiel haben wir für ein System aus vier Teilchen für die Spin-Wellenfunktionen

nur die Youngschen Schemata



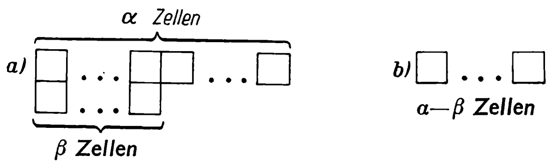
$$\qquad (87.7)$$

Die Pfeile in den Karos sollen hier die Spinzustände symbolisieren.

Es kann folgendes gezeigt werden[1]: Für Systeme aus Teilchen mit dem Spin 1/2 stellen die Wellenfunktionen zu jedem Youngschen Schema Zustände mit einem bestimmten Gesamtspin dar. Wir werden den Gesamtspin in Einheiten von $\hbar$ im folgenden mit dem Buchstaben S bezeichnen. Zum Beispiel beschreiben die Spinfunktionen zu den Youngschen Schemata (87.7) Zustände mit dem Gesamtspin 2, 1 bzw. 0. Die Youngschen Schemata , für die Spinfunktionen eines Systems aus drei Teilchen mit dem Spin 1/2 stellen die beiden möglichen Zustände mit den Spins 3/2 und 1/2 dar; die Youngschen Schemata , für ein System aus zwei Teilchen mit dem Spin 1/2 beschreiben die Zustände mit den Spins 1 und 0.

---

[1]) Die Spinfunktion zum Youngschen Schema 1 2 3 / 4 ist antisymmetrisch in den Spinvariablen der Teilchen 1 und 4. Die Abhängigkeit dieser Funktion von den Spinvariablen der Teilchen 1 und 4 kann durch eine Determinante dargestellt werden, die sich bei Drehungen des Koordinatensystems nicht ändert. Die Spinfunktionen zu den Youngschen Schemata und haben daher die gleichen Transformationseigenschaften bei einer Drehung des Koordinatensystems, d. h., sie gehören zu denselben irreduziblen Darstellungen der Drehgruppe. Im allgemeinen Fall hat man bei der Bestimmung der irreduziblen Darstellung einer Spinfunktion mit zwei Zeilen mit α bzw. β Karos alle gefüllten Spalten wegzulassen, d h., die Youngschen Schemata



gehören zu einer irreduziblen Darstellung. Die Funktion *b)* ist in $\alpha-\beta$ Spins vollkommen symmetrisch. Eine solche Funktion entsteht, wenn alle Spins in eine Richtung zeigen; sie gehört zu Zuständen mit dem resultierenden Spin $S = \frac{1}{2}(\alpha - \beta)$. Die $2S + 1$ Spinfunktionen χ_{sm} zu den Youngschen Schemata *a)* und *b)*, die sich in den $2S + 1$ Werten der Projektion des resultierenden Spins unterscheiden, transformieren sich bei einer Drehung des Koordinatensystems mit Hilfe der verallgemeinerten Kugelfunktionen D^s ineinander, d. h.,

$$\chi'_{sm'} = \sum_m D^s_{m'm} \chi_{sm} .$$

Die Youngschen Schemata für die Spinfunktionen werden allein durch den Gesamtspin bestimmt. Jedes Youngsche Schema zum Gesamtspin S stellt daher $2S + 1$ verschiedene Spinzustände dar, die sich nur durch die Projektion des Gesamtspins voneinander unterscheiden.

Die Wellenfunktionen für die beiden möglichen Spinzustände eines Teilchens mit dem Spin 1/2 bezeichnen wir mit α und β. Die Spinfunktion zum Youngschen Schema (Gesamtspin 0) ist dann

$$\chi_a(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{\alpha(1)\,\beta(2) - \alpha(2)\,\beta(1)\}. \tag{87.8}$$

Zum Youngschen Schema (Gesamtspin 1) gehören die drei Spinfunktionen

$$\left.\begin{aligned} \chi_{s1}(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{\alpha(1)\,\beta(2) + \alpha(2)\,\beta(1)\}, \\ \chi_{s2}(1, 2) &= \alpha(1)\,\alpha(2), \\ \chi_{s3}(1, 2) &= \beta(1)\,\beta(2). \end{aligned}\right\} \tag{87.9}$$

Zu jedem Spinzustand eines Systems von N Teilchen, d. h. zu jedem Youngschen Schema für die Spinfunktion χ, kann man ein solches Youngsches Schema für die Ortsfunktion Φ finden, daß die gesamte Funktion bei gleichzeitiger Vertauschung der Orts- und Spinvariablen zweier beliebiger Teilchen antisymmetrisch wird. Wenn zum Beispiel für ein System aus vier Teilchen die Spinfunktion χ dem Youngschen Schema [4] entspricht, dann muß man diese Funktion mit der Ortsfunktion zum Youngschen Schema [1, 1, 1, 1] multiplizieren. Allgemein kann man zeigen, daß die gesamte Wellenfunktion ψ antisymmetrisch wird, wenn die Spinfunktion zu einem möglichen Youngschen Schema mit der Ortsfunktion zum transponierten Youngschen Schema multipliziert wird.[1]) Zum Beispiel sind für ein System aus vier Teilchen drei antisymmetrische Funktionen möglich (die Indizes am ψ geben den Gesamtspin in dem betreffenden Zustand an):

$$\psi_2 = \Phi([1,1,1,1])\ \chi([4]),$$

$$\psi_1 = \Phi([2,1,1])\ \chi([3,1]),$$

$$\psi_0 = \Phi([2,2])\ \chi([2,2])$$

[1]) Jedem Youngschen Schema kann man einige Wellenfunktionen zuordnen. Die antisymmetrisierten Wellenfunktionen sind daher im allgemeinen Linearkombinationen aus Produkten von Funktionen zu den angegebenen Youngschen Schemata. Diese Kombinationen werden so gewählt, daß sie Eigenfunktionen des Gesamtdrehimpulses und anderer Integrale der Bewegung sind.

Für ein System aus Teilchen mit halbzahligem Spin $s > 1/2$ wird die Spinfunktion nicht mehr als $(2s + 1)$ Zeilen enthalten. In diesem Falle wird der Gesamtspin eines Systems aus mehr als zwei Teilchen im allgemeinen nicht eindeutig das Youngsche Schema für die Spinfunktion bestimmen.

Die Wellenfunktionen für Systeme aus Teilchen mit ganzzahligem Spin müssen symmetrisch sein; sie sind daher Produkte aus Orts- und Wellenfunktion zu demselben Youngschen Schema oder Linearkombinationen aus solchen Produkten. Einige Probleme der Symmetrie der Wellenfunktion eines Systems aus zwei Teilchen mit beliebigem Spin werden wir im Rahmen der Streutheorie behandeln (§ 102).

§ 88. Elementare Theorie des Grundzustandes von Atomen mit zwei Elektronen

Wir wollen die Energiezustände eines Systems aus zwei Elektronen im Coulomb-Feld eines Kernes mit der Ladung Ze untersuchen. Solche Systeme sind das Heliumatom mit zwei Elektronen und dem Kern mit $Z = 2$, das einfach ionisierte Lithiumatom, das zweifach ionisierte Berylliumatom und andere mehrfach ionisierte „heliumartige" Ionen. Unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung können wir den Hamilton-Operator des Systems in der Form

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0(1, 2) + \boldsymbol{V}_{1,2} \tag{88.1}$$

mit

$$\boldsymbol{H}_0(1, 2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - Ze^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right), \tag{88.1a}$$

dem Hamilton-Operator für zwei Elektronen im Coulomb-Feld des Kerns, schreiben. $\boldsymbol{V}_{1,2} = e^2/r_{12}$ ist der Operator für die Wechselwirkung zwischen den Elektronen.

In nullter Näherung (wenn man die Wechselwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigt) reduziert sich das Problem für die beiden Elektronen auf das in § 38 behandelte Problem eines Elektrons im Coulomb-Feld $-Ze^2/r$. Die Energie eines Elektrons wird in diesem Falle durch die Formel

$$\varepsilon_n = -\frac{Z^2e^2}{2an^2}$$

gegeben, in der $a = \hbar^2/\mu e^2$ der Bohrsche Radius und n die Hauptquantenzahl sind. Zum Energieniveau ε_n gehören die Wellenfunktionen $\varphi_{nlm} = f_{nl}(r)\, Y_{lm}(\theta, \varphi)$, und $f_{nl}(r)$ wird durch (38.16) gegeben.

Der Grundzustand des Systems entspricht in nullter Näherung dem Zustand, in dem sich beide Elektronen im 1s-Zustand befinden. Die Energie dieses Zustandes ist

$$E_0 = 2\varepsilon_1 = -\frac{Z^2e^2}{a}, \tag{88.2}$$

und die Wellenfunktion ist

$$\psi_0 = \varphi_{1s}(1)\, \varphi_{1s}(2) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a}\right)^3 \exp\left[-\frac{Z}{a}(r_1 + r_2)\right]. \tag{88.3}$$

Die Wellenfunktion (88.3) ist gegenüber einer Vertauschung der Orte der beiden Teilchen symmetrisch. Um eine antisymmetrische Gesamtfunktion zu erhalten, muß man (88.3) mit der antisymmetrischen Spinfunktion für die beiden Teilchen $\chi_a(1, 2)$ multiplizieren. Die Funktion $\chi_a(1, 2)$ entspricht dem Youngschen Schema

$\begin{array}{|c|}\hline \uparrow \\ \hline \downarrow \\ \hline \end{array}$ und beschreibt den Zustand mit dem Gesamtspin Null. In der ersten Näherung

der Störungstheorie ist die Energie des Grundzustandes des Systems

$$E = E_0 + Q, \tag{88.4}$$

wobei

$$Q = \int \varphi_{1s}^2(1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{1s}^2(2) \, d\tau_1 \, d\tau_2 \tag{88.5}$$

der Mittelwert der Energie der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen im Zustand (88.3) ist.

Zur Berechnung des Integrals (88.5) entwickelt man $1/r_{12}$ nach Kugelfunktionen:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2|} = \begin{cases} \dfrac{4\pi}{r_1} \sum\limits_{l,m} \dfrac{1}{(2l+1)} \left(\dfrac{r_2}{r_1}\right)^l Y_{lm}^*(\theta_1\varphi_1)\, Y_{lm}(\theta_2\varphi_2), \\ \qquad \text{für} \quad r_1 > r_2; \\ \dfrac{4\pi}{r_2} \sum\limits_{lm} \dfrac{1}{(2l+1)} \left(\dfrac{r_1}{r_2}\right)^l Y_{lm}^*(\theta_1\varphi_1)\, Y_{lm}(\theta_2\varphi_2), \\ \qquad \text{für} \quad r_2 > r_1, \end{cases}$$

θ_1, φ_1 und θ_2, φ_2 sind die Polarwinkel der Ortsvektoren $\mathfrak{r}_1$ bzw. $\mathfrak{r}_2$. Diese Entwicklung und (88.3) werden in (88.5) eingesetzt. Da die Funktion (88.3) nicht von den Winkeln abhängt, verschwinden bei der Integration über die Winkel alle Glieder außer denjenigen mit $l = m = 0$. Auf diese Weise ergibt sich für das Integral (88.5)

$$Q = \frac{4e^2}{\pi} \left(\frac{Z}{a}\right)^6 \int_0^\infty e^{-\frac{2Zr_1}{a}} \left[\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-2Zr_2/a} r_2^2 \, dr_2 + \int_{r_1}^\infty e^{-\frac{2Zr_2}{a}} r_2 \, dr_2 \right] r_1^2 \, dr_1 .$$

Durch partielle Integration erhalten wir den endgültigen Ausdruck für den Mittelwert der Wechselwirkungsenergie zwischen den Elektronen

$$Q = \frac{5Ze^2}{8a} . \tag{88.6}$$

Mit (88.6) und (88.2) gehen wir in (88.4) ein und finden für die Energie des Grundzustandes des Systems in erster Ordnung der Störungstheorie

$$E = -\frac{Ze^2}{a} \left(Z - \frac{5}{8}\right) . \tag{88.7}$$

Wir wollen die Ionisierungsenergie des Heliumatoms und der entsprechenden heliumähnlichen Atome berechnen. Die Ionisierungsenergie, d. h. die zum Ab-

lösen eines Elektrons notwendige Energie, ist die Differenz zwischen der Energie $-\frac{Z^2e^2}{2a}$ des im Feld der Ladung Ze verbliebenen Elektrons und der Energie (88.7). Es ist also

$$J = \frac{Ze^2}{a}\left(Z - \frac{5}{8}\right) - \frac{Z^2e^2}{2a} = \frac{Ze^2}{2a}\left(Z - \frac{5}{4}\right). \tag{88.8}$$

Man kann genauere Ausdrücke für die Energie und die Wellenfunktion des Grundzustandes eines Systems aus zwei Elektronen bekommen, indem man das direkte Variationsverfahren verwendet. Im Grundzustand sind die beiden Elektronen in Zuständen mit dem Bahndrehimpuls Null und mit antisymmetrischen Spins. Man kann daher die normierte Testfunktion in der Form (88.3) wählen, nachdem man Z durch den Variationsparameter β ersetzt hat:

$$\psi_0 = \frac{1}{\pi}\left(\frac{\beta}{a}\right)^3 \exp\left[-\frac{\beta(r_1 + r_2)}{a}\right]. \tag{88.9}$$

Nach § 51 hat man zur Bestimmung der Energie des Grundzustandes das Integral

$$E(\beta) = \int \psi_0 \boldsymbol{H} \psi_0 \, \mathrm{d}\tau$$

zu berechnen, worin $\boldsymbol{H}$ der Hamilton-Operator (88.1) ist. Wir setzen in $E(\beta)$ den expliziten Ausdruck für $\boldsymbol{H}$ aus (88.1) ein, benutzen die Beziehung $\hbar^2/\mu = ae^2$ und stellen $E(\beta)$ als Summe dreier Terme dar:

$$E(\beta) = E_1(\beta) + E_2(\beta) + E_3(\beta)$$

mit

$$E_1(\beta) = -\frac{ae^2}{2}\int \psi_0 \left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right) \psi_0 \, \mathrm{d}\tau_1 \, \mathrm{d}\tau_2 = \beta^2 \frac{e^2}{a},$$

$$E_2(\beta) = -Ze^2 \int \psi_0^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \mathrm{d}\tau_1 \, \mathrm{d}\tau_2 = -2Z\beta \frac{e^2}{a},$$

$$E_3(\beta) = e^2 \int \psi_0^2 \frac{1}{r_{12}} \, \mathrm{d}\tau_1 \, \mathrm{d}\tau_2 = \frac{5}{8}\beta \frac{e^2}{a}.$$

Die Energie des Systems ist also als Funktion des Parameters β

$$E(\beta) = \frac{e^2}{a}\left[\beta^2 - \left(2Z - \frac{5}{8}\right)\beta\right].$$

Aus der Extremalbedingung $\mathrm{d}E/\mathrm{d}\beta = 0$ finden wir

$$\beta_0 = Z - \frac{5}{16}. \tag{88.10}$$

Die Energie des Grundzustandes ist demnach

$$E_0 = E(\beta_0) = -\left(Z^2 - \frac{5}{8}Z + \frac{25}{256}\right)\frac{e^2}{a}, \tag{88.11}$$

und die Wellenfunktion ist

$$\psi_0 = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z^*}{a}\right)^3 \exp\left\{-\frac{Z^*(r_1 + r_2)}{a}\right\} \tag{88.12}$$

mit der *effektiven Kernladung*

$$Z^* = Z - \frac{5}{16}. \tag{88.13}$$

Die Wellenfunktion (88.12) unterscheidet sich von der wasserstoffähnlichen Funktion (88.3) dadurch, daß in (88.12) nicht die Kernladung, sondern die effektive Kernladung steht. Dadurch wird die teilweise Abschirmung des Kernfeldes durch das andere Elektron berücksichtigt.

Die Berechnung der Ionisierungsenergie mit Hilfe von (88.11) ergibt

$$J = -E_0 - \frac{Z^2 e^2}{2a} = \frac{e^2}{2a}\left(Z^2 - \frac{5}{4}Z + \frac{25}{128}\right). \tag{88.14}$$

In Tabelle 11 finden wir die experimentellen Werte der Ionisierungsenergie (in atomaren Einheiten) den Werten gegenübergestellt, die aus den Formeln (88.8) und (88.14) berechnet worden sind.

Tabelle 11

Ionisierungsenergie von Systemen mit zwei Elektronen

J	Experimenteller Wert	nach Formel (88.8)	nach Formel (88.14)
He	0,9035	0,75	0,85
Li^+	2,7798	2,62	2,72
Be^{++}	5,6560	5,50	5,60
C^{+++}	14,4070	14,25	14,35

Aus Tabelle 11 ist zu ersehen, daß bereits das einfache Variationsverfahren eine recht befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt. Hylleraas [50] erhielt unter Verwendung einer Testfunktion mit mehreren Variationsparametern die Energie von Systemen mit zwei Elektronen mit spektroskopischer Genauigkeit, d. h. mit einer Genauigkeit von 10^{-6}. Mit Hilfe einer Funktion mit acht Parametern berechnete Hylleraas die Ionisierungsenergie des Heliumatoms zu $J = 0{,}9037$, was gut mit dem experimentellen Wert übereinstimmt.

§ 89. Angeregte Zustände des Heliumatoms. Ortho- und Parahelium

In nullter Näherung befinden sich die beiden Elektronen des Heliumatoms im Grundzustand in wasserstoffähnlichen 1s-Zuständen. Dieser Zustand wird kurz mit $(1s)^2$ bezeichnet. In der Klammer ist der Elektronenzustand angegeben, der Exponent gibt die Zahl der Elektronen in diesem Zustand an. Diese Darstellung

der Zustände bezeichnet man als *Elektronenkonfiguration*. Dem ersten angeregten Zustand des Heliumatoms entspricht die Elektronenkonfiguration $(1s)^1$ $(2s)^1$. Die Wellenfunktionen dieser Konfiguration, die den beiden Youngschen Schemata ⬜⬜ und ⬜/⬜ entsprechen, kann man in der Form

$$\left.\begin{aligned}\Phi_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{1s}(1)\,\varphi_{2s}(2) + \varphi_{1s}(2)\,\varphi_{2s}(1)\right],\\ \Phi_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{1s}(1)\,\varphi_{2s}(2) - \varphi_{1s}(2)\,\varphi_{2s}(1)\right]\end{aligned}\right\} \tag{89.1}$$

schreiben. Die gesamte Wellenfunktion muß antisymmetrisch sein. Nach § 87 muß daher die Ortsfunktion Φ_s dem Spinzustand mit antiparallelen Spins (Gesamtspin 0) entsprechen; die Wellenfunktion Φ_a gehört zu dem Zustand mit parallelen Spins (Gesamtspin 1). Die Zustände mit antiparallelen Spins heißen *Parazustände.* Die Zustände mit den Funktionen Φ_s (insbesondere der Grundzustand des Heliumatoms) gehören zu den Parazuständen. Die Zustände, in denen die Elektronen parallele Spins haben, heißen *Orthozustände.*

In nullter Näherung haben Para- und Orthozustand Φ_s und Φ_a der Konfiguration $(1s)^1$ $(2s)^1$ die gleiche Energie. Berücksichtigt man aber die Wechselwirkung zwischen den Elektronen, dann ist die Energie dieser Zustände nicht mehr gleich: Die Energie des Parazustandes Φ_s liegt etwas höher als die Energie des Orthozustandes Φ_a. Das kann man leicht durch einfache qualitative Überlegungen einsehen. Wenn die Orte der beiden Elektronen gleich sind, dann ist die Funktion Φ_a (89.1) gleich Null, und die Funktion Φ_s (89.1) nimmt ihren größten Wert an. Im Zustand Φ_a sind also die Elektronen im Mittel weiter voneinander entfernt als im Zustand Φ_s. Die mittlere Energie der Coulomb-Abstoßung der Elektronen ist daher im Zustand Φ_a kleiner als im Zustand Φ_s. Demnach ist die Energiedifferenz zwischen Ortho- und Parazustand der Konfiguration $(1s)^1$ $(2s)^1$ eine Folge der Korrelation der beiden Elektronen, die sich aus den Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen bei Vertauschung der Orte der beiden Elektronen ergibt.

Zur Berechnung der Energie des Ortho- und des Parazustandes (89.1) in erster Ordnung der Störungstheorie braucht man nur den Mittelwert des Hamilton-Operators (88.1) für diese Zustände auszurechnen. Da φ_{1s} und φ_{2s} wasserstoffähnliche Funktionen zu den Energien ε_{1s} und ε_{2s} sind, erhalten wir für die Energie des Parazustandes

$$E_s = \int \Phi_s \boldsymbol{H} \Phi_s \,\mathrm{d}\tau = \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + Q + A \tag{89.2}$$

und für die Energie des Orthozustandes

$$E_a = \int \Phi_a \boldsymbol{H} \Phi_a \,\mathrm{d}\tau = \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + Q - A \tag{89.3}$$

mit

$$Q = \int \varphi_{1s}^2(1)\,\varphi_{2s}^2(2)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2, \tag{89.4}$$

$$A = \int \varphi_{1s}(1)\,\varphi_{2s}(2)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\varphi_{1s}(2)\,\varphi_{2s}(1)\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2. \tag{89.5}$$

Das Integral Q wird als *Coulomb-Integral* bezeichnet. Es gibt den Mittelwert der Energie der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen unter Vernachlässigung der Korrelation zwischen den Elektronen infolge der Symmetrie der Funktionen an. Das Integral A ist das sogenannte *Austauschintegral.* Es liefert den Teil der Coulomb-Wechselwirkung, der wesentlich mit der Korrelation der beiden Elektronen zusammenhängt. Der vom Integral A stammende Energiebeitrag heißt *Austauschenergie.* In einigen Büchern über Quantenmechanik (zum Beispiel [37], S. 211) wird bemerkt, daß das Austauschintegral „die Frequenz bestimmt, mit der die beiden Elektronen ihre Quantenzustände austauschen". Diese Interpretation gründet sich auf die Vernachlässigung der Spinzustände der Elektronen. Sie gibt keinen realen Prozeß wieder.[1] Die Austauschenergie ist ein Teil der Coulomb-Wechselwirkungsenergie der Elektronen, der auf Grund der besonderen Korrelation der Elektronen infolge der entsprechenden Symmetrie (bei Vertauschung der Orte und nicht der Teilchen selbst) der Ortsfunktionen entsteht.

---

[1]) Diese Interpretation beruht gewöhnlich auf folgender Überlegung: Zu den beiden stationären Zuständen mit den Energien E_s und E_a, die durch die Formeln (89.2) und (89.3) gegeben werden, gehören die beiden Ortsfunktionen

$$\Psi_s = \Phi_s \exp\left(-\mathrm{i}E_s \frac{t}{\hbar}\right) \quad \text{und} \quad \Psi_a = \Phi_a \exp\left(-\mathrm{i}E_a \frac{t}{\hbar}\right). \tag{A}$$

Φ_s und Φ_a sind durch (89.1) definiert. Weiter betrachten wir den nichtstationären Zustand, der durch die Funktion $\psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s + \psi_a)$ beschrieben wird. In diesen Ausdruck setzen wir (A) ein, beachten (89.1)—(89.3) und erhalten

$$\psi(t) = [\varphi_{1s}(1)\, \varphi_{2s}(2) \cos \delta t + \mathrm{i}\varphi_{1s}(2)\, \varphi_{2s}(1) \sin \delta t]\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_0 t},$$

mit

$$\omega_0 = \frac{1}{\hbar}(\varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + Q),\ \delta = \frac{A}{\hbar}.$$

Für $t = 0$ ist also die Funktion $\psi(0) = \psi_{1s}(1)\, \varphi_{2s}(2)$. Die Funktion $\psi(0)$ stellt einen Zustand dar, in dem sich das erste Elektron im Zustand 1s und das zweite Elektron im Zustand 2s befinden. Für $t = \pi/2\delta = \pi\hbar/2A$ ist die Funktion $\psi(\pi/2\delta) = \mathrm{i}\varphi_{1s}(2)\, \varphi_{2s}(1)\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_0\pi/(2\delta)}$. Diese Funktion beschreibt einen Zustand, in dem sich das erste Elektron im Zustand 2s und das zweite Elektron im Zustand 1s befinden. Man sagt, die Elektronen tauschen ihre Zustände aus. Es ist aber leicht einzusehen, daß die obige Überlegung bei Beachtung der Spinzustände nicht richtig ist. Tatsächlich werden unter Beachtung des Spins die stationären Zustände mit den Energien E_s und E_a nicht durch die Funktionen (A), sondern durch die Funktionen

$$\Psi'_s = \Phi_s \chi_a \exp\left(-\mathrm{i}E_s \frac{t}{\hbar}\right) \quad \text{und} \quad \Psi'_a = \Phi_a \chi_s \exp\left(-\mathrm{i}E_a \frac{t}{\hbar}\right) \tag{B}$$

gegeben; Φ_s und Φ_a werden durch (89.1) definiert, die Spinfunktionen χ_a und χ_s durch die Ausdrücke (87.8) und (87.9). Die Funktionen (B) gehören zu zwei verschiedenen Spinzuständen des Atoms, und man kann aus ihnen keine Linearkombination bilden, die die obige Interpretation zuließe.

Um die Integrale Q und A auszurechnen, muß man in (89.4) und (89.5) die wasserstoffähnlichen Funktionen

$$\varphi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a}, \quad \varphi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a}\right) e^{-Zr/2a}$$

einsetzen. Die experimentell gefundenen Energien des Para- und des Orthozustandes des Heliumatoms in der Konfiguration $(1s)^1\,(2s)^1$ sind

$$E_s = -2.146 \frac{e^2}{a}, \quad E_a = -2{,}175 \frac{e^2}{a}.$$

Die angeregten Zustände des Heliumatoms mit der Konfiguration $(1s)^1\,(2p)^1$ unterteilen sich auch in Para- und Orthozustände, zu denen die Ortsfunktionen

$$\left.\begin{aligned} \Phi_s' &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_{1s}(1)\,\varphi_{2p}(2) + \varphi_{1s}(2)\,\varphi_{2p}(1)\right], \\ \Phi_a' &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_{1s}(1)\,\varphi_{2p}(2) - \varphi_{1s}(2)\,\varphi_{2p}(1)\right] \end{aligned}\right\} \tag{89.6}$$

gehören. Die experimentellen Werte der Energien dieser angeregten Zustände sind

$$E_s' = -2{,}124 \frac{e^2}{a}, \quad E_a' = -2{,}133 \frac{e^2}{a}.$$

Die vollständigen Wellenfunktionen des Ortho- und des Parazustandes der Konfiguration $(1s)^1\,(2s)^1$ ergeben sich, indem man die Funktionen (89.1) mit den entsprechenden Spinfunktionen multipliziert. So bekommen wir

$$\psi^{(1)}_{\text{para}} = \Phi_s(1, 2)\,\chi_a(1, 2),$$

wobei die Funktion $\chi_a\,(1, 2)$ durch (87.8) definiert ist.

In Einklang mit (87.9) wird der Orthozustand durch die drei Funktionen

$$\begin{aligned} \psi^{(1)}_{\text{ortho}} &= \Phi_a(1, 2)\,\chi_{s1}(1, 2); \\ \psi^{(2)}_{\text{ortho}} &= \Phi_a(1, 2)\,\chi_{s2}(1, 2); \\ \psi^{(3)}_{\text{ortho}} &= \Phi_a(1, 2)\,\chi_{s3}(1, 2) \end{aligned}$$

bestimmt, die zu den drei möglichen Spinzuständen entsprechend der verschiedenen Orientierung des Gesamtspins $S = 1$ gehören.

Die angeregten Zustände mit anderen Elektronenkonfigurationen (in denen zwei verschiedene Einelektronen-Zustände enthalten sind) unterteilen sich auch in Para- und Orthozustände.

Die Energieniveaus des Heliumatoms (und der heliumähnlichen Ionen) zerfallen also in zwei Niveausysteme: in Parazustände mit symmetrischen Ortsfunktionen und in Orthozustände mit antisymmetrischen Ortsfunktionen. Zu jedem Niveau eines Parazustandes gehört eine Spinfunktion (Gesamtspin 0, die Elektronenspins sind antiparallel). Zu jedem Niveau eines Orthozustandes gehören drei Spinfunktionen (Gesamtspin 1, Spinprojektionen 0, ± 1). Die Energieniveaus der Parazustände heißen *Singulettniveaus*, die Energieniveaus der Orthozustände *Triplettniveaus*.

Läßt man die Spin-Bahn-Wechselwirkung außer acht, dann sind E1-Übergänge unter Emission oder Absorption von Licht zwischen den Triplett- und den Singulettzuständen verboten (wegen der Orthogonalität der Spinfunktionen). Auf Grund dessen sind Singulett- und Triplettzustände des Heliumatoms in dieser Näherung unabhängig. Gelangt ein Heliumatom in den niedrigsten angeregten Triplettzustand $\psi_a\ [(1s)^1\ (2s)^1]$, so wird es längere Zeit (Monate) in diesem Zustand bleiben, da eine Änderung der Orientierung des Spins eines Elektrons nur schwer zu verwirklichen ist. Wegen der großen Lebensdauer dieses Zustandes bezeichnet man ihn als *metastabilen Zustand.* Heliumatome in Singulett- und in Triplettzuständen kann man daher als zwei verschiedene Sorten von Atomen ansehen. Ein Heliumatom in einem Singulettzustand heißt *Parahelium,* ein Heliumatom in einem Triplettzustand *Orthohelium.* Die Paraheliumatome haben kein magnetisches Moment und bilden ein diamagnetisches Gas. Die Orthoheliumatome besitzen ein magnetisches Moment und bilden ein paramagnetisches Gas. Die Spektrallinien der Paraheliumatome sind einfache Linien. Die Spektrallinien des Orthoheliums bestehen aus drei dicht benachbarten Linien (Tripletts), die den drei Spinzuständen entsprechen und deren Energien bei Berücksichtigung der relativistischen Korrekturen ein wenig voneinander verschieden sind.

Die Niveaus in den Triplettzuständen spalten infolge der Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten des Spins und der Bahnbewegung (Spin-Bahn-Wechselwirkung) und der magnetischen Wechselwirkung der Spins der beiden Elektronen auf. In den Triplettzuständen $(1s)^1\ (2s)^1$ und in anderen Zuständen ohne Bahndrehimpulse haben wir keine Aufspaltung, weil es keine ausgezeichnete Richtung im Atom gibt. Im Zustand $(1s)^1\ (2p)^1$ und in anderen Zuständen mit einem Bahndrehimpuls ist eine ausgezeichnete Richtung vorhanden (Richtung des Drehimpulses), daher werden sich die Spinzustände mit verschiedenen Projektionen des Spins auf diese Richtung auch in der Energie unterscheiden. Hat der Kern einen Spin und ein magnetisches Moment, so spalten die Energieniveaus noch weiter auf (Hyperfeinstruktur). Die Energie dieser Niveaus hängt von der Quantenzahl für den Gesamtdrehimpuls des ganzen Atoms ab. Eine quantitative Untersuchung der Feinstruktur- und der Hyperfeinstrukturniveaus des Heliumatoms kann man in [37] finden.

§ 90. Hartree-Fock-Verfahren. Self-consistent field

Wir kommen jetzt zu Näherungsmethoden für die Berechnung der Energiezustände von Atomen mit mehr als zwei Elektronen. Das Koordinatensystem heften wir an den Atomkern. Unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung ist der Hamilton-Operator in diesem Koordinatensystem

$$\boldsymbol{H} = \sum \boldsymbol{H}_l + \frac{1}{2} \sum{}' \boldsymbol{V}_{kl}, \quad l, k = 1, 2, \ldots, Z, \tag{90.1}$$

$\boldsymbol{H}_l$ ist der Hamilton-Operator des l-ten Elektrons im Feld der Kernladung Ze; $\boldsymbol{V}_{kl} = e^2/r_{kl}$ ist der Operator für die Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen; der Strich am Summenzeichen bedeutet, daß die Summation über k und l unter der Bedingung $k \neq l$ erfolgt.

Zur Berechnung der Energie des Grundzustandes eines Atoms verwendet man zweckmäßig das Variationsverfahren (s. § 51). In diesem Falle wird die Wellenfunktion des Atoms aus der Gleichung

$$\delta J = \delta \int \psi^* \boldsymbol{H} \psi \, d\tau = 0 \tag{90.2}$$

mit der Nebenbedingung $\int \psi^* \psi \, d\tau = 1$ bestimmt.

Der Erfolg des Variationsverfahrens hängt von der Wahl der Testfunktion ψ ab. Wir setzen die Testfunktion aus den Wellenfunktionen der einzelnen Atome zusammen, indem wir einfach das Produkt bilden:

$$\psi(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2 \ldots \mathfrak{r}_Z) = \varphi_1(\mathfrak{r}_1)\, \varphi_2(\mathfrak{r}_2) \ldots \varphi_Z(\mathfrak{r}_Z). \tag{90.3}$$

Diese Wahl der Funktion ψ als einfaches Produkt aus den Ortsfunktionen der einzelnen Elektronen entspricht der Voraussetzung, daß sich die Elektronen im Atom unabhängig voneinander bewegen. Die Funktion (90.3) hat nicht die notwendigen Symmetrieeigenschaften bei Vertauschung von Teilchenpaaren. Wir vernachlässigen daher die Korrelation der Elektronen infolge der Symmetrie. Später werden wir auch eine Wellenfunktion mit der richtigen Symmetrie behandeln.

Wir setzen (90.3) in das Integral $J = \int \psi^* \boldsymbol{H} \psi \, d\tau$ ein. Da $\boldsymbol{H}_l$ nur auf die Koordinaten des l-ten Elektrons wirkt und $\boldsymbol{V}_{kl}$ auf die Koordinaten des k-ten und des l-ten Elektrons, können wir das Integral umformen in

$$J = \sum \int \varphi_l^* \boldsymbol{H}_l \varphi_l \, d\tau_l + \frac{1}{2} \sum{}' \int \varphi_l^* \varphi_k^* \boldsymbol{V}_{kl} \varphi_l \varphi_k \, d\tau_k \, d\tau_l. \tag{90.4}$$

Jetzt erhält die Gleichung (90.2) mit der Nebenbedingung für die Normierung $\int \varphi_l^* \varphi_l \, d\tau_l = 1$ die Gestalt

$$\delta J = \sum_l \int \delta\varphi_l^* \left\{ H_l + \sum_{k \neq l} \int \varphi_k^* \boldsymbol{V}_{kl} \varphi_k \, d\tau_k \right\} \varphi_l \, d\tau_l = 0, \tag{90.5}$$

wobei die Variationen $\delta\varphi_l^*$ die Bedingungen

$$\int \delta\varphi_l^* \varphi_l \, d\tau_l = 0 \tag{90.5a}$$

erfüllen. Wir multiplizieren jede einzelne Gleichung (90.5a) mit einem Lagrange-Multiplikator $-\varepsilon_l$ und addieren sie zur Gleichung (90.5):

$$\delta J = \sum_l \int \delta\varphi_l^* \left\{ \boldsymbol{H}_l + \sum_{k \neq l} \int \varphi_k^* \boldsymbol{V}_{kl} \varphi_k \, d\tau_k - \varepsilon_l \right\} \varphi_l \, d\tau_l = 0. \tag{90.6}$$

In den Integralen (90.6) sind die Variationen $\delta\varphi_l^*$ unabhängig voneinander; (90.6) ist daher nur erfüllt, wenn die Bedingungen

$$\left[\boldsymbol{H}_l + \sum_{k \neq l} \int \varphi_k^* \boldsymbol{V}_{kl} \varphi_k \, d\tau_k - \varepsilon_l \right] \varphi_l = 0, \quad l = 1, 2, \ldots, Z \tag{90.7}$$

befriedigt werden. (90.7) ist ein lineares System von Integrodifferentialgleichungen in den unbekannten Einelektronenfunktionen $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_Z$.

Das Gleichungssystem (90.7) zur Bestimmung der Einelektronenfunktionen und der Energien ε_l ist zuerst von Hartree [51] auf Grund von physikalischen Vorstellungen über ein von den Elektronen erzeugtes mittleres Feld vorgeschlagen

worden. FOCK leitete (90.7) unter Verwendung eines Variationsprinzips ab [52]. Zur Lösung des Gleichungssystems (90.7) verwendete HARTREE die Methode der sukzessiven Approximation. Als nullte Näherung nahm er wasserstoffähnliche Funktionen φ_l^0; mit diesen Funktionen wird die Summe

$$\mathscr{V}_l^0(\mathfrak{r}_l) = \sum_{k \neq l} \int \varphi_k^{*0} V_{kl} \varphi_k^0 \, d\tau_k$$

berechnet. Diese Summe ist die mittlere Wechselwirkungsenergie des l-ten Elektrons bei der Wechselwirkung mit allen übrigen Elektronen in den durch die Funktionen φ_k^0 beschriebenen Zuständen. Wir setzen diesen Wert statt der Summe in (90.7) ein und erhalten in erster Näherung zur Bestimmung der Funktionen φ_l^1 das Gleichungssystem (mit bereits unabhängigen Gleichungen)

$$[\boldsymbol{H}_l + \mathscr{V}_l^0 - \varepsilon_l^0] \, \varphi_l^1 = 0 .$$

Nach Lösung dieses Gleichungssystems berechnen wir die neue potentielle Energie

$$\mathscr{V}_l^1(\mathfrak{r}_l) = \sum_{k \neq l} \int \varphi_k^{*1} \boldsymbol{V}_{kl} \varphi_k^1 \, d\tau_k ,$$

mit der die Funktionen $\varphi_k^{(2)}$ in zweiter Näherung bestimmt werden:

$$[\boldsymbol{H}_l + \mathscr{V}_l^1 - \varepsilon_l^1] \, \varphi_l^{(2)} = 0 .$$

Wenn dieser Prozeß konvergiert, dann kann man ihn so lange fortsetzen, bis man eine potentielle Energie

$$\mathscr{V}_l(\mathfrak{r}_l) = \sum_{k \neq l} \int \varphi_k^* \boldsymbol{V}_{kl} \varphi_k \, d\tau_k \tag{90.8}$$

erhält, die im Gleichungssystem

$$[\boldsymbol{H}_l + \mathscr{V}_l(\mathfrak{r}_l) - \varepsilon_l] \, \varphi_l(\mathfrak{r}_l) = 0 \tag{90.9}$$

beinahe dieselben Wellenfunktionen φ_l ergibt, mit denen sie in (90.8) berechnet worden ist. Die so erhaltene potentielle Energie (90.8) wird als *Hartreesches self-consistent field* bezeichnet.

Durch Einführen des self-consistent field wird das Mehrelektronenproblem auf ein Einelektronenproblem zurückgeführt, d. h. auf die Lösung der Schrödinger-Gleichung (90.9), die nur die Koordinaten eines Elektrons enthält. In diesem Falle wird der Zustand des Atoms näherungsweise als Gesamtheit von Einelektronen-Zuständen angesehen. Diese Näherung ergibt sich, weil man die Wellenfunktionen des Atoms als Produkte (90.3) von Einelektronen-Funktionen ansetzt. Streng genommen darf man die Wellenfunktion des Atoms nicht als Produkt (90.3) darstellen. Die Methode des self-consistent field berücksichtigt daher nur den Hauptanteil der Wechselwirkung zwischen den Elektronen, aber nicht die gesamte Wechselwirkung (s. § 93).

Bei praktischen Rechnungen wird das self-consistent field über die Richtungen des Ortsvektors $\mathfrak{r}_l$ gemittelt. Die potentielle Energie wird dadurch kugelsymmetrisch, und man kann die Lösung $\varphi_l(r)$ als Produkt von Kugelfunktionen mit einer Funktion von r ansetzen.

Die ε_k in (90.9) bestimmen die Energiezustände der einzelnen Elektronen im Atom. Im Grundzustand des Atoms sind die Z Elektronen in Übereinstimmung mit dem Pauli-Prinzip (je ein Elektron pro Zustand) über die Zustände mit der

niedrigsten Energie verteilt. Angeregte Zustände entstehen durch Übergang eines Elektrons aus einem besetzten Zustand in einen freien Zustand mit einer größeren Energie. Bei einem solchen Übergang ändert sich das self-consistent field $\mathscr{V}$ ein wenig, aber bei kleinen Zustandsänderungen eines Elektrons wird die Änderung von $\mathscr{V}$ sehr klein (da $\mathscr{V}$ durch den Zustand aller Elektronen bestimmt wird), und man braucht diese Änderung bei Näherungsrechnungen nicht zu beachten.

Die Gesamtenergie E aller Elektronen im Atom wird durch den Ausdruck (90.4) gegeben, wenn man in die Integrale die Wellenfunktionen einsetzt, die den Lösungen des Gleichungssystems (90.7) entsprechen. Man kann aber leicht sehen, daß diese Energie nicht gleich der Summe der Energien der Einteilchen-Zustände ε_l ist. Tatsächlich folgt aus (90.7)

$$\varepsilon_l = \int \varphi_l^* \boldsymbol{H}_l \varphi_l \, d\tau_l + \sum_{k \neq l} \int \varphi_l^* \varphi_k^* V_{kl} \varphi_k \varphi_l \, d\tau_l \, d\tau_k .$$

In der Summe $\sum_{l=1}^{z} \varepsilon_l$ wird die Energie der elektrostatischen Wechselwirkung doppelt gezählt, deshalb haben wir in Übereinstimmung mit (90.4)

$$E = \sum_{l=1}^{Z} \varepsilon_l - \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \int \varphi_l^* \varphi_k^* V_{kl} \varphi_k \varphi_l \, d\tau_l \, d\tau_k .$$

Wie schon oben bemerkt wurde, kann man die Korrelation der Elektronen infolge der Antisymmetrie der gesamten Wellenfunktion nicht berücksichtigen, wenn man die Testfunktion als einfaches Produkt wählt. Ein self-consistent field, das die Korrelation zwischen den Elektronen berücksichtigt, ist von Fock [52] mit einer Testfunktion berechnet worden, in der die Symmetrie bei Vertauschungen von Teilchen eingebaut war. In der Fockschen Methode wird die Testfunktion aus den Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen aufgebaut, die von Orts- und Spinvariablen abhängen. ξ_l sei die Gesamtheit der Orts- und Spinkoordinaten, $\psi_l(\xi)$ sei ein orthonormiertes Funktionensystem. Die normierte antisymmetrische Testfunktion kann dann in der Gestalt

$$\Psi(\xi_1, \ldots, \xi_Z) = \frac{1}{\sqrt{Z!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\xi_1) & \psi_1(\xi_2) & \ldots & \psi_1(\xi_Z) \\ \psi_2(\xi_1) & \psi_2(\xi_2) & \ldots & \psi_2(\xi_Z) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \psi_Z(\xi_1) & \psi_Z(\xi_2) & \ldots & \psi_Z(\xi_Z) \end{vmatrix} \tag{90.10}$$

angesetzt werden. Die Wellenfunktion (90.10) beschreibt den Zustand der Elektronen im Atom durch den Satz der Eigenfunktionen $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_Z$; aber im Gegensatz zur Funktion (90.3) gibt sie nicht an, in welchem Zustand sich ein jedes Elektron befindet.

Obwohl diese Funktion die Gleichheit der Elektronen richtig enthält, ist sie doch nicht die allgemeinste Testfunktion, die man beim Variationsverfahren verwenden müßte.

Die Wahl der Einelektronen-Funktionen $\psi_i(\xi)$ in (90.10) stützt sich auf die Voraussetzung, daß sich die einzelnen Elektronen in einem kugelsymmetrischen effektiven Feld bewegen, das vom Kern und den übrigen Elektronen erzeugt wird. Die Elektronenzustände werden dementsprechend durch die Quantenzahlen l, m und s_Z gekennzeichnet.

Wir wollen die normierte antisymmetrische Funktion (90.10) kurz in der Form

$$\Psi(\xi_1, \ldots, \xi_Z) = \mathrm{Det}\,\{\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_Z\} \tag{90.11}$$

schreiben. Zum Grundzustand der Atome mit einer abgeschlossenen Elektronenschale gehört nur eine Funktion vom Typ (90.10). Die Wellenfunktion des Grundzustandes des Berylliumatoms mit $J = L = S = 0$ kann zum Beispiel in der Form

$$\Psi(\xi_1, \ldots, \xi_4) = \mathrm{Det}\,\{\psi_{1s+}, \psi_{1s-}, \psi_{2s+}, \psi_{2s-}\}$$

geschrieben werden. Die Zeichen $+$ und $-$ geben den Spinzustand des Elektrons an.

Für Atome mit nicht abgeschlossenen Schalen muß man die antisymmetrischen Funktionen, die als Testfunktionen in (90.2) verwendet werden sollen, als Linearkombinationen aus Funktionen vom Typ (90.10) ansetzen. Diese Linearkombinationen werden so gebildet, daß sie zu bestimmten Werten des Gesamt-, Bahn- und Spindrehimpulses des ganzen Atoms gehören. Zum Beispiel können zu den angeregten Zuständen des Berylliumatoms mit der Elektronenkonfiguration $(1s)^2\,(2s)^1\,(2p)^1$ die Werte $S = 0$, $J = L = 1$ und $S = 1$, $L = 1$, $J = 0, 1, 2$ gehören. Die Funktionen für diese Zustände ergeben sich durch Linearkombination der zwölf Determinanten

$$\begin{aligned} &\mathrm{Det}\,\{\psi_{1s+}, \psi_{1s-}, \psi_{2s+}, \psi_{2pm-}\}, \quad \mathrm{Det}\,\{\psi_{1s+}, \psi_{1s-}, \psi_{2s-}, \psi_{2pm+}\}, \\ &\mathrm{Det}\,\{\psi_{1s+}, \psi_{1s-}, \psi_{2s+}, \psi_{2pm+}\}, \quad \mathrm{Det}\,\{\psi_{1s+}, \psi_{1r-}, \psi_{2s-}, \psi_{2pm-}\}, \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \text{mit} \quad m = 0, \pm 1 \end{aligned}$$

nach den Regeln für die Addition (§ 42) dreier Drehimpulse (zwei Spins und $L = 1$).

Die Korrelation zwischen den Elektronen wird durch den Symmetrietyp des Ortsanteils der Wellenfunktion bestimmt. Wie in § 87 gezeigt worden ist, hängt die Symmetrie der Ortsfunktion vom Gesamtspin des Systems ab. Bei der Fockschen Methode werden daher Zuständen mit verschiedenem Gesamtspin verschiedene self-consistent fields entsprechen. Wir wollen das am Beispiel eines Systems aus zwei Teilchen mit dem Spin 1/2 demonstrieren.

Der Hamilton-Operator sei

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_1^0 + \boldsymbol{H}_2^0 + \boldsymbol{V}_{12}, \tag{90.12}$$

$\boldsymbol{H}_1^0$ und $\boldsymbol{H}_2^0$ seien die Hamilton-Operatoren, die nur auf die Koordinaten eines Elektrons wirken. Wir wollen die Gleichung zur Bestimmung der Parazustände (resultierender Spin 0) aufstellen, wenn die Einelektronen-Zustände zu zwei verschiedenen orthogonalen und normierten Funktionen φ_a und φ_b gehören, zum Beispiel für die Konfiguration $(1s)^1\,(2s)^1$. In den Parazuständen sind die Ortsanteile der Wellenfunktion symmetrisch; man hat daher die Testfunktionen im Integral (90.2) in der Gestalt

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\,\{\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\,\varphi_b(1)\} \tag{90.13}$$

anzusetzen. Mit Hilfe von (90.12) und (90.13) berechnen wir das Integral

$$J = \int \Psi^* \boldsymbol{H} \Psi \, d\tau_1 \, d\tau_2 = \int \varphi_a^* \boldsymbol{H}^0 \varphi_a \, d\tau + \int \varphi_b^* \boldsymbol{H}^0 \varphi_b \, d\tau + \\ + \int \varphi_a^*(1) \, \varphi_b^*(2) \, \boldsymbol{V}_{12} \varphi_b(2) \, \varphi_a(1) \, d\tau_1 \, d\tau_2 + \\ + \int \varphi_a^*(1) \, \varphi_b^*(2) \, \boldsymbol{V}_{12} \varphi_b(1) \, \varphi_a(2) \, d\tau_1 \, d\tau_2 . \qquad (90.14)$$

Die Variation von (90.14) bezüglich der Funktionen φ_a^* und φ_b^* unter den Nebenbedingungen

$$\int \varphi_i^* \varphi_k \, d\tau = \delta_{i,k}; \quad i, k = a, b$$

ist der Variation des Ausdruckes

$$\delta\left(J - E_a \int \varphi_a^* \varphi_a \, d\tau - E_b \int \varphi_b^* \varphi_b \, d\tau\right) = 0$$

äquivalent. Auf diesem Wege finden wir das Gleichungssystem

$$\left.\begin{aligned} (\boldsymbol{H}^0 + \mathscr{V}_{bb} - E_a) \, \varphi_a + \mathscr{V}_{ba} \varphi_b = 0, \\ (\boldsymbol{H}^0 + \mathscr{V}_{aa} - E_b) \, \varphi_b + \mathscr{V}_{ab} \varphi_a = 0, \end{aligned}\right\} \qquad (90.15)$$

worin durch

$$\mathscr{V}_{bb} = \int \varphi_b^*(1) \, \boldsymbol{V}_{12} \varphi_b \, (1) \, d\tau_1$$

die Coulomb-Wechselwirkung des Elektrons im Zustand φ_b mit dem Elektron im Zustand φ_a berücksichtigt wird, ohne auf die Korrelation zwischen den Elektronen zu achten. Analog wird das Integral $\mathscr{V}_{aa}$ definiert.

$$\mathscr{V}_{ba} = \int \varphi_b^*(1) \, \boldsymbol{V}_{12} \varphi_a(1) \, d\tau_1$$

ist das Austauschintegral, das die Korrelation der Elektronen infolge der Symmetrie der Ortsfunktionen berücksichtigt.

In einem Orthozustand ($S = 1$) ist der Ortsanteil der Wellenfunktion antisymmetrisch

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \{\varphi_a(1) \, \varphi_b(2) - \varphi_a(2) \, \varphi_b(1)\};$$

daher wird das Focksche Gleichungssystem

$$\left.\begin{aligned} (\boldsymbol{H}^0 + \mathscr{V}_{bb} - E_a) \, \varphi_a - \mathscr{V}_{ba} \varphi_b = 0, \\ (\boldsymbol{H}^0 + \mathscr{V}_{aa} - E_b) \, \varphi_b - \mathscr{V}_{ab} \varphi_a = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (90.16)$$

(90.16) unterscheidet sich von (90.15) durch die Vorzeichen des Austauschintegrals. Beachtet man die richtige Symmetrie der Wellenfunktionen nicht, dann treten die Austauschintegrale in (90.15) und (90.16) nicht auf. In diesem Falle stimmen die beiden Gleichungssysteme überein und gehen in die weniger genauen Hartreeschen Gleichungen über, nach denen die Energieniveaus der Para- und Orthozustände gleich sind.

Für Atome mit mehreren Elektronen werden die Integrodifferentialgleichungssysteme für die Einelektronen-Zustände sehr kompliziert. Die explizite Gestalt dieser Gleichung kann man in der Arbeit von Fock [52] und in [53] finden. Für das Li- und das Na-Atom sind die Fockschen Gleichungen in der Arbeit von Fock und Petraschen [54] gelöst worden. Die Ergebnisse dieser Rechnungen stimmen mit dem Experiment gut überein.

Das Hartree-Fock-Verfahren des self-consistent field ist vielfach zur Berechnung der Eigenfunktionen und Energien komplizierter Atome verwendet worden. Die praktische Anwendung dieser Methode stößt aber auf große rechnerische Schwierigkeiten bei der numerischen Lösung des Integrodifferentialgleichungssystems. Diese Rechnungen erfordern den Einsatz von Elektronenrechnern.

§ 91. Das statistische Verfahren von Thomas und Fermi

Die mathematischen Schwierigkeiten bei der numerischen Lösung des Integrodifferentialgleichungssystems, das sich bei dem in vorangegangenen Paragraphen behandelten Hartree-Fock-Verfahren ergibt, werden mit zunehmender Zahl der Elektronen im Atom bedeutend größer. Für komplizierte Atome wird dieses Verfahren daher selten angewendet.

Zur Bestimmung der Elektronen- und Feldverteilung in komplizierten Atomen verwendet man das von Thomas [55] und Fermi [56] stammende statistische Verfahren. Mit einer statistischen Betrachtung kann man nicht die individuellen Eigenschaften jedes einzelnen Atoms erklären, aber man kann mit dieser Methode die allgemeinen Eigenschaften der Atome (Radius, Ionisierungsenergie, Polarisierbarkeit des Atoms u. a.) und deren Änderung bei Änderung der Kernladungszahl erklären.

Das Thomas-Fermi-Verfahren war ursprünglich zur Berechnung der Verteilung der Elektronendichte in schweren Atomen gedacht. Heute wird diese Methode aber auch auf andere Vielteilchensysteme (Moleküle, Kristalle, Atomkerne) erfolgreich angewendet. Eine ausführliche Darstellung des statistischen Verfahrens findet man in der Monographie [57] und in dem Artikel [58]; wir werden in diesem Paragraphen die Methode für Atome kurz besprechen.

In schweren Atomen befindet sich der größte Teil der Elektronen in Zuständen mit großen Quantenzahlen oder, mit anderen Worten, in Zuständen, für die die Wellenlänge des Elektrons bedeutend kleiner als die Ausdehnung des Atoms ist. Unter diesen Umständen kann man die quasiklassische Näherung verwenden, d. h., man kann näherungsweise vom Elektronenimpuls als Ortsfunktion sprechen. Es sei $-e\varphi(\mathfrak{r})$ die potentielle Energie eines Elektrons im Punkte $\mathfrak{r}$ (hier ist $e > 0$). In einem stationären Zustand des Atoms muß die maximale Gesamtenergie in allen Punkten des Atoms den gleichen Wert haben (sonst würden die Elektronen von einer Stelle an eine andere übergehen). Wir bezeichnen diesen konstanten Wert mit $-eA$. Wenn $\mathfrak{p}_m(\mathfrak{r})$ der Maximalwert des Impulses im Punkte $\mathfrak{r}$ ist, dann lautet die oben angegebene Stationaritätsbedingung

$$\frac{1}{2\mu}\,\mathfrak{p}_m^2(r) - e\varphi(\mathfrak{r}) = -eA\,. \tag{91.1}$$

Andererseits wird der maximale Impuls der Elektronen in einem kleinen Volumen v durch die Elektronendichte $n(\mathfrak{r})$ in diesem Volumen bestimmt. Den Zusammenhang zwischen dem maximalen Impuls und der Dichte findet man aus der Bedingung (Pauli-Prinzip), daß die Zahl der Elektronen $n(\mathfrak{r})\,v$ gleich der Zahl

der möglichen Zustände $2\frac{4\pi}{3}\frac{\mathfrak{p}_m^3(\mathfrak{r})\,v}{(2\pi\hbar)^3}$ der Elektronen im Phasenvolumen $\frac{4}{3}\pi\,\mathfrak{p}_m^3(\mathfrak{r})\,v$ ist:

$$n(\mathfrak{r}) = \frac{\mathfrak{p}_m^3(\mathfrak{r})}{3\pi^2\hbar^3}. \tag{91.2}$$

In (91.2) setzen wir den Wert für $\mathfrak{p}_m$ aus (91.1) ein und finden

$$n(\mathfrak{r}) = \frac{[2\mu e(\varphi - A)]^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}. \tag{91.3}$$

Wir wollen das Atom als kugelsymmetrisch voraussetzen. Der Rand des Atoms $r = R$ wird aus der Bedingung $n(R) = 0$ bestimmt, daher ist am Rande des Atoms

$$\varphi(R) = A. \tag{91.4}$$

Bei einem neutralen Atom wird die Kernladung Ze durch die Elektronen außerhalb des Atoms vollständig abgeschirmt. Für ein neutrales Atom ist demnach

$$\varphi(R) = A = 0.$$

Ist die Zahl der Elektronen im Atom $N \neq Z$, dann muß am Rande des Atoms die Bedingung

$$\varphi(R) = A = \frac{e(Z - N)}{R} \tag{91.4a}$$

erfüllt sein. Für $r \to 0$ muß das Potential mit dem Potential des Kerns übereinstimmen, d. h. $\varphi(r) \to Ze/r$ für $r \to 0$. Beachtet man, daß A konstant ist, dann kann man diese Bedingung in der Form schreiben:

$$\lim\, [r(\varphi(r) - A)] = Ze \quad \text{für} \quad r \to 0. \tag{91.5}$$

Das elektrostatische Potential $\varphi(r)$ hängt mit der Elektronendichte über die Poissonsche Gleichung

$$\nabla^2 \varphi = -4\pi\varrho, \quad \varrho = -en(r). \tag{91.6}$$

zusammen. Aus (91.3) und (91.6) eliminieren wir $n(r)$, benutzen, daß für ein kugelsymmetrisches Feld $\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)$ gilt, und erhalten die Thomas-Fermi-Gleichung

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)(\varphi - A) = \frac{4e[2\mu e(\varphi - A)]^{3/2}}{3\pi\hbar^3} \tag{91.7}$$

Diese Relation formuliert man zweckmäßig mit dimensionslosen Größen.

Wir setzen

$$e(\varphi - A) = \frac{Ze^2}{r}\Phi, \quad r = bxZ^{-1/3} \tag{91.8}$$

mit

$$b = \frac{1}{2}\left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} a \approx 0{,}8853\,a, \quad a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}.$$

Jetzt erhalten wir die Gleichung

$$\sqrt{x}\,\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}x^2} = \Phi^{3/2} \tag{91.9}$$

Außer den Randbedingungen (91.4a) und (91.5) muß man noch verlangen, daß am Rande des Atoms die elektrische Feldstärke $-\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}r}$ stetig in den Ausdruck $\frac{(Z-N)e}{r^2}$ übergeht, d. h., es muß die Bedingung

$$-\left[\frac{\partial}{\partial r}(\varphi - A)\right]_{r=R} = \frac{e(Z-N)}{R^2} \tag{91.10}$$

erfüllt sein. Mit der Bezeichnung $x_0 = RZ^{1/3}/b$ lauten die Randbedingungen (91.4a), (91.5) und (91.10) in den dimensionslosen Veränderlichen

$$\Phi(x_0) = \frac{Z-N}{Z}, \quad \Phi(0) = 1, \quad x_0\left[\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}x}\right]_{x=x_0} = -\frac{Z-N}{Z}. \tag{91.11}$$

Für ein neutrales Atom ($N = Z$) muß die Funktion Φ die Relation (91.9) und die Randbedingungen

$$\Phi(0) = 1, \quad \Phi(x_0) = \Phi'(x_0) = 0 \tag{91.11a}$$

erfüllen; der Strich bedeutet die Ableitung nach x. Aus (91.11a) und (91.9) folgt, daß alle Ableitungen der Funktion Φ nach x im Punkte $x = x_0$ verschwinden. $\Phi(x)$ ist daher für alle endlichen Werte von x_0 identisch Null. Der Radius eines neutralen Atoms ist somit nach der Thomas-Fermi-Gleichung unendlich, d. h., $x_0 = \infty$. Die Lösung von (91.9) mit den Randbedingungen (91.11a) für $x_0 = \infty$ ist von Fermi [56] und anderen Autoren numerisch angegeben worden. Die genaueste Lösung stammt von Bush und Caldwell [59]. Für kleine x-Werte kann man die Funktion $\Phi(x)$ als Reihe darstellen:

$$\Phi(x) = 1 - 1{,}588x + \frac{4}{3}x^{3/2} + \cdots.$$

Nach Sommerfeld [60] wird die Funktion Φ für große x-Werte ($x > 10$) durch die Formel

$$\Phi(x) \approx \left[1 + \left(\frac{x}{144}\right)^{\lambda/3}\right]^{3/\lambda}, \quad \lambda = 0{,}772$$

gegeben.

Aus (91.4) folgt für ein neutrales Atom $A = 0$; damit bekommen wir aus (91.8)

$$\varphi = \frac{eZ^{4/3}\Phi(x)}{xb} = \frac{eZ}{r}\,\Phi\left(\frac{rZ^{1/3}}{b}\right).$$

Diesen Wert setzen wir in (91.3) ein und finden für die Verteilung der Elektronendichte im Atom

$$n(r) = BZ^2\left[\frac{1}{x}\,\Phi(x)\right]^{3/2}, \tag{91.12}$$

mit

$$x = \frac{rZ^{1/3}}{b} \approx \frac{rZ^{1/3}}{0{,}885\,a}, \quad B = \left(\frac{2\mu e^2}{b}\right)^{3/2} (3\pi^2\hbar^3)^{-1}.$$

Wie man (91.12) entnimmt, ist die Verteilung der elektrischen Ladungsdichte in verschiedenen schweren Atomen ähnlich. Die Rolle des charakteristischen Parameters spielt die Größe

$$bZ^{-1/3} = 0{,}885\,aZ^{-1/3}.$$

In Abb. 12 ist die Verteilung der radialen Elektronendichte $D(r) = 4\,n(r)r^2$ für ein Quecksilberatom dargestellt, wie sie aus der Thomas-Fermi-Theorie berechnet wurde (ausgezogene Kurve). Zum Vergleich ist in derselben Abbildung durch die gestrichelte Kurve die Elektronenverteilung angegeben worden, die sich nach dem Verfahren von Hartree ergibt [61]. (In der Abbildung wird der Abstand r in atomaren Längeneinheiten $a = \hbar^2/\mu e^2$ angegeben.)

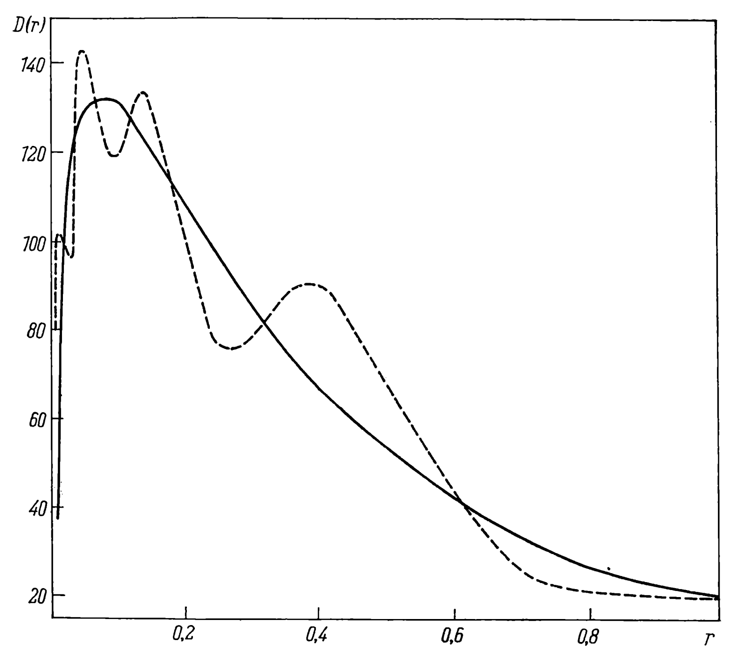


Abb. 12. Radiale Dichteverteilung $D(r)$ der Elektronen (in reziproken atomaren Längeneinheiten) im Quecksilberatom

Das statistische Verfahren beachtet natürlich nicht die individuellen Eigenschaften der einzelnen Atome und liefert nicht die Struktur der Elektronenschalen und die Dichteverteilung der relativ schwach gebundenen Valenzelektronen. Um den wesentlichen Nachteil des Thomas-Fermi-Verfahrens zu überwinden, der den langsamen Abfall der Elektronendichte in großen Abständen verursacht, sind von einigen Autoren verschiedene Korrekturen eingeführt

worden: Subtraktion der elektrostatischen Selbstenergie der Elektronen (Fermi und Amaldi [62]), Berücksichtigung der Austauschenergie (Dirac [63], Jensen [64] u. a.). Durch Einführung dieser Korrekturen wurde die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bedeutend verbessert.

Für Ionen hängt die Lösung der Thomas-Fermi-Gleichung (91.9) von der Größe $\frac{Z-N}{Z}$ ab, die in die dritte Randbedingung (91.11) eingeht. Für positive Ionen ergibt die Theorie auch ohne Einführung von Korrekturen endliche Ionenradien. In der letzten Zeit ist die Thomas-Fermi-Methode mit Erfolg auch auf die Berechnung angeregter Zustände von Alkaliatomen angewandt worden (s. [65]).

§ 92. Das Mendelejewsche Periodensystem

In den beiden vorangegangenen Paragraphen haben wir Näherungsverfahren zur Berechnung der Wellenfunktionen und der Energiezustände von Atomen des Mendelejewschen Periodensystems der Elemente behandelt. Das Hauptergebnis dieser Rechenverfahren war der Beweis, daß man in Atomen näherungsweise von einzelnen Elektronen sprechen kann, die sich im Kernfeld und im self-consistent field der anderen Elektronen bewegen. Auf Grund dieses Resultats kann man die qualitativen Gesetzmäßigkeiten der Atomstruktur durch einfache und elementare Überlegungen untersuchen.

Das resultierende elektrische Feld, das auf ein Elektron im Atom wirkt, weicht vom Coulomb-Feld des Kerns ab. In gewisser Näherung kann man es aber als kugelsymmetrisch ansehen. Der Zustand eines Elektrons in einem solchen Feld wird durch die vier Quantenzahlen n, l, m und m_s bestimmt. Wir behalten die für das Wasserstoffatom eingeführte Terminologie bei und nennen diese Quantenzahlen Hauptquantenzahl, Nebenquantenzahl, magnetische Quantenzahl und Spinquantenzahl. Die drei zuletzt genannten Quantenzahlen bestimmen den Bahndrehimpuls, dessen Projektion auf die z-Achse und die Projektion des Elektronenspins auf die z-Achse. Die Hauptquantenzahl n bestimmt die Energie eines Zustandes im Coulomb-Feld eindeutig. In komplizierten Atomen hängt die Energie eines Elektrons unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung von den beiden Quantenzahlen n und l ab. Diese Zahlen werden zur Bezeichnung der entsprechenden Energiezustände nl verwendet. Gewöhnlich schreibt man statt der Zahlen $l = 0, 1, 2, \ldots$ kleine lateinische Buchstaben s, p, d, f, g, ...

Die normalerweise beobachtete Folge der Energiezustände der Elektronen in Atomen in der Reihenfolge zunehmender Energie ist in Tabelle 12 angegeben. Die Zustände, deren Energien nur wenig voneinander verschieden sind, sind jeweils in einer Zeile angeordnet. Die Energiedifferenzen zwischen den Zuständen in verschiedenen Zeilen der Tabelle sind relativ groß. Die Gesamtheit der in einer Zeile stehenden Zustände bildet eine „*Elektronenschale*". Wie man der Tabelle entnimmt, weichen die Energiezustände in komplizierten Atomen von den Energien des Wasserstoffatoms ab. Zum Beispiel haben im Wasserstoffatom die Zustände 3s, 3p und 3d dieselbe Energie, aber in komplizierten Atomen sind die Energien dieser Zustände verschieden. Die kleinste Energie hat der Zustand 3s,

die größte Energie der 3d-Zustand. Diese Energiedifferenz kann auf Grund einfacher qualitativer Überlegungen verstanden werden, wenn man die Wirkung des Feldes der anderen Elektronen auf das betreffende Elektron beachtet. Um diesen Effekt zu berücksichtigen, kann man in erster Näherung die Wellenfunktionen

Tabelle 12

Elektronenschalen in Atomen

Nummer der Schale	Elektronenzustände	Gesamtzahl der Zustände in der Schale
1	1s	2
2	2s, 2p	8
3	3s, 3p	8
4	4s, 3d, 4p	18
5	5s, 4d, 5p	18
6	6s, 4f, 5d, 6p	32
7	7s, 6d, 5f, ...	

wasserstoffähnlicher Atome verwenden. Wie wir in § 38 gesehen haben, verschwindet der Radialanteil der Wellenfunktion für Zustände mit einem bestimmten Bahndrehimpuls (Quantenzahl l) wegen des effektiven abstoßenden Potentials $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$ für $r \to 0$ wie r^l. Die Elektronen in s-Zuständen können daher näher an den Kern herankommen als die Elektronen in d- und f-Zuständen. Daher wirkt die volle Anziehung des Kerns auf die Elektronen in s-Zuständen in größerem Maße als auf die Elektronen in d- und f-Zuständen. Im Zusammenhang damit ist die Energie des 4s-Zustandes kleiner als die Energie des 3d-Zustandes. Besonders wirkt sich die Abschirmung in den f-Zuständen aus; zum Beispiel liegt das 4f-Niveau höher als das 6s-Niveau.

Im Grundzustand der Atome besetzen die Elektronen nach dem Pauli-Prinzip die niedrigsten Energiezustände. In jedem s-Zustand können nicht mehr als zwei Elektronen sein, in jedem p-Zustand nicht mehr als 6, in einem d-Zustand nicht mehr als 10, in einem f-Zustand nicht mehr als 14. Im Heliumatom (He_2) füllen die beiden Elektronen die erste Schale $(1s)^2$. Im Neonatom (Ne_{10}) sind zwei Schalen ganz besetzt — Konfiguration $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^6$. Beim Argonatom (Ar_{18}) sind drei Schalen gefüllt, beim Kryptonatom (Kr_{36}) vier, beim Xenon (Xe_{54}) fünf, und beim Radonatom sind sechs Schalen voll besetzt. Die aufgezählten Atome mit abgeschlossenen Elektronenschalen haben den resultierenden Bahndrehimpuls und den Gesamtspin Null. Diese Atome sind sehr stabil, nur schwer gehen sie chemische Verbindungen mit anderen Atomen ein, und untereinander haben sie eine geringe Wechselwirkung (Edelgase).

In jeder neu begonnenen Schale wird zuerst ein Elektron in einem s-Zustand eingebaut. Alle Atome mit einem Elektron außerhalb abgeschlossener Schalen haben ähnliche chemische Eigenschaften und gehören zu den Alkalimetallen: Li_3, Na_{11}, K_{19}, Rb_{37}, Cs_{55}, Fr_{87}.

In Tabelle 13 sind die Elektronenkonfigurationen der ersten 18 Elemente des Periodensystems zusammengestellt.

Tabelle 13

Elektronenkonfigurationen der Atome

Nummer der Schale	Z	Element	1s	2s	2p	3s	3p
I	1	H	1				
	2	He	2				
	3	Li	2	1			
	4	Be	2	2			
	5	B	2	2	1		
II	6	C	2	2	2		
	7	N	2	2	3		
	8	O	2	2	4		
	9	F	2	2	5		
	10	Ne	2	2	6		
	11	Na	2	2	6	1	
	12	Mg	2	2	6	2	
	13	Al	2	2	6	2	1
	14	Si	2	2	6	2	2
III	15	P	2	2	6	2	3
	16	S	2	2	6	2	4
	17	Cl	2	2	6	2	5
	18	Ar	2	2	6	2	6

In der vierten und in der fünften Schale gibt es je 18 Zustände. In der sechsten Elektronenschale gibt es 32 verschiedene Zustände. Darunter sind 14 4f-Zustände. Wie schon früher bemerkt wurde, nehmen die Radialfunktionen für die f-Zustände für $r \to 0$ schnell ab. In Abb. 13 ist die radiale Verteilung der elektrischen Ladung in wasserstoffähnlichen Atomen für 4s-, 4p- und 4f-Zustände angegeben. Obwohl ein Elektron im 4f-Zustand nicht nahe an den Kern herankommt, hält es sich doch weiter innen im Atom auf, als sich der 4p- und besonders der 4s-Zustand nach außen erstrecken. Die Elektronen in 5s- und 6s-Zuständen halten sich noch weiter außen auf. Die 4f-Zustände werden nach dem Element Lanthan (La_{57}) aufgefüllt, bei dem 54 Elektronen die ersten fünf Schalen voll besetzen; der Zustand der drei restlichen Elektronen wird durch die Konfiguration $(5d)^1\,(6s)^2$ bestimmt. Bei den folgenden 14 Elementen Ce_{58}, Pr_{59}, Nd_{60}, Pm_{61}, Sm_{62}, Eu_{63}, Gd_{64}, Tb_{65}, Dy_{66}, Ho_{67}, Er_{68}, Tu_{69}, Yb_{70} und Lu_{71}, die als *Seltene Erden* oder *Lanthaniden* bezeichnet werden, werden die 4f-Zustände besetzt. Da die Elektronen der 4f-Zustände in inneren Bereichen des Atoms untergebracht werden, bleibt die äußere Schale beim Lanthan und den Seltenen Erden beinahe unverändert (Konfiguration $(6s)^2$). Wie wir in § 118 sehen werden, sind die chemischen Eigenschaften dieser Elemente sehr ähnlich, und sie gehören zu einem Platz im Periodensystem, dem Platz des Lanthans.

Bei einer anderen Gruppe von Elementen Th_{90}, Pa_{91}, U_{92}, Np_{93}, Pu_{94}, Am_{95}, Cm_{96}, Bk_{97}, Cf_{98}, Es_{99}, Fm_{100}, Mv_{101} werden die Elektronen in das Atom eingebaut, indem die 5f-Schale aufgefüllt wird, ohne dabei die Konfiguration der äußeren Elektronen zu ändern. Die Konfiguration der äußeren Elektronen $(7s)^2$ ist für alle diese Elemente gleich und stimmt mit der Konfiguration der Aktiniumatome Ac_{89} überein. Diese Elemente werden daher als *Aktiniden* bezeichnet und gehören zum Platz des Aktiniums im Periodensystem.

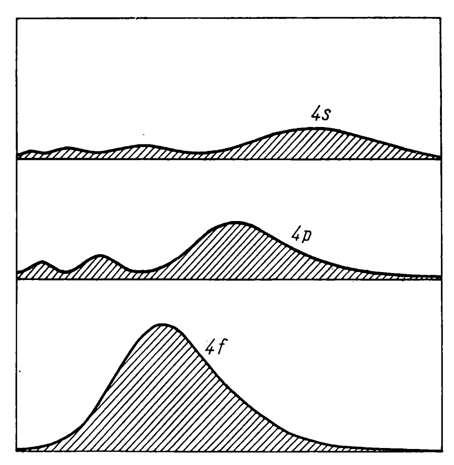


Abb. 13. Radiale Verteilung der elektrischen Ladung in wasserstoffähnlichen Atomen für die Zustände 4s, 4p und 4f

Die Schalenstruktur der Elektronenzustände in den Atomen, die aus den quantenmechanischen Bewegungsgesetzen der Elektronen folgt, ist in gewisser Weise von dem bedeutenden russischen Chemiker Mendelejew 1868 voraus geahnt worden, d. h. lange vor der Entstehung der Quantenmechanik. Mendelejew entdeckte eine periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente, die er in der Tabelle des „*Periodensystems der Elemente in Gruppen und Reihen*" darstellte. Das Periodensystem der Elemente besteht aus zehn horizontalen Reihen, die sieben Perioden bilden, und neun Gruppen (vertikale Spalten), in denen untereinander einander ähnliche Elemente angeordnet sind. Die ursprüngliche Mendelejewsche Tabelle enthielt nur acht Gruppen, weil die Edelgase zu seiner Zeit noch unbekannt waren. Die Mendelejewsche Anordnung der Elemente im Periodensystem erwies sich als vollkommene Wiedergabe der Atomstruktur, wie sie von der heutigen Quantenmechanik gefunden worden ist. Jeder Periode des Mendelejewschen Systems entspricht eine Elektronenschale im Atom.

§ 93. Spektralterme und Röntgenterme

Im vorigen Paragraphen haben wir den Zustand der Elektronen in Atomen durch die Elektronenkonfiguration charakterisiert, d. h. durch die Angabe der Einelektronen-Zustände. Zum Beispiel ist die Konfiguration des Grundzustandes

des Lithiumatoms $(1s)^2\,(2s)^1$, die Konfiguration des Grundzustandes des Neonatoms $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^6$ usw. Im Grundzustand der Atome der Edelgase He, Ne, Ar u. a., in dem die Elektronen eine, zwei usw. Elektronenschalen voll besetzen, sind der resultierende Bahndrehimpuls und der resultierende Spin aller Elektronen Null. Dementsprechend ist auch der Gesamtdrehimpuls aller Elektronen gleich Null. Bei den Atomen der Alkalimetalle Li, Na usw. mit einem Elektron außerhalb abgeschlossenen Schalen befindet sich letzteres in einem Zustand mit dem Bahndrehimpuls Null (ns-Zustand), daher ist der resultierende Gesamtdrehimpuls der Elektronen gleich dem Elektronenspin, d. h. 1/2.

Zur Bezeichnung der Quantenzahlen des Operators für den resultierenden Bahndrehimpuls aller Elektronen im Atom $\mathfrak{L} = \sum \mathfrak{l}_i$ sind die großen lateinischen Buchstaben S, P, D, F, G, ... für die Werte 0, 1, 2, 3, 4, ... üblich. Die Quantenzahlen für den resultierenden Spin aller Elektronen, $\mathfrak{S} = \sum \mathfrak{s}_i$, sind 0, 1/2, 1, 3/2, ... Die Zahl $2S + 1$ ist die Multiplizität eines Zustandes (oder eines Terms). Diese Zahl schreibt man links oben an den lateinischen Buchstaben für den resultierenden Bahndrehimpuls aller Elektronen. Die Quantenzahl für den Gesamtdrehimpuls des Atoms, $\mathfrak{J} = \mathfrak{L} + \mathfrak{S}$, kann schließlich die Werte 0, 1/2, 1, 3/2, .. annehmen. Diese Zahl gibt man rechts unten an dem großen lateinischen Buchstaben für die Quantenzahl L an. Der Grundzustand der Atome der Edelgase ist zum Beispiel $^1S_0$. Der Grundzustand der Alkaliatome ist $^2S_{1/2}$. So hat zum Beispiel der Grundzustand des Lithiums die Elektronenkonfiguration $(1s)^2\,(2s)^1$. Die angeregten Zustände des Lithiumatoms haben die Konfigurationen $(1s)^2\,(2p)^1$, $(1s)^2\,(3s)^1$, $(1s)^2\,(3p)^1$, $(1s)^2\,(3d)^1$. Zu jeder Konfiguration $(1s)^2\,(np)^1$ $(n \geqq 2)$ gehören die beiden Zustände $^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$, die verschiedene Gesamtdrehimpulse haben. Berücksichtigt man die Spin-Bahn-Wechselwirkung, dann ist die Energie der $^2P_{3/2}$-Niveaus etwas größer als die Energie der $^2P_{1/2}$-Niveaus mit derselben Elektronenkonfiguration. Zu den Konfigurationen $(1s)^2\,(nd)^1$ mit $n \geqq 3$ gehören die Zustände $^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$.

Der Grundzustand von Atomen mit mehr als einem Elektron außerhalb abgeschlossener Schalen wird also durch die Angabe der Elektronenkonfiguration nicht eindeutig bestimmt. Zu jeder Elektronenkonfiguration gehören mehrere Zustände mit verschiedenen Gesamtdrehimpulsen der Elektronen. In der Näherung des self-consistent field, d. h. unter der Voraussetzung, daß sich jedes Elektron in einem kugelsymmetrischen Feld $\mathscr{V}(i)$ entsprechend einer gemittelten Wechselwirkung mit den anderen Elektronen und dem Kern befindet, haben die Zustände mit verschiedenen Gesamtdrehimpulsen der Elektronen die gleiche Energie. Diese Entartung wird teilweise durch zwei Arten von Wechselwirkungen aufgehoben:

a) durch den Teil der Coulomb-Wechselwirkung, der nicht zu einem kugelsymmetrischen self-consistent field führt. Diese Wechselwirkung wird durch den Operator

$$\boldsymbol{V}_{\text{rest}}(i) = \sum_k \frac{e^2}{r_{ik}} - \mathscr{V}(i) \tag{93.1}$$

beschrieben; wir werden sie *Restwechselwirkung* nennen;

b) durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Der Operator der Spin-Bahn-Wechselwirkung für ein Elektron kann in der Form

$$\boldsymbol{V}_{\text{SB}}(i) = a(r_i)\,\mathfrak{l}_i\mathfrak{s}_i \tag{93.2}$$

geschrieben werden, wenn $\mathfrak{l}_i$ und $\mathfrak{s}_i$ die Operatoren für Bahndrehimpulse und Spin eines Elektrons sind.

Wie in § 66 gezeigt worden ist, ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung einer der drei Operatoren, die man bei der Untersuchung der relativistischen Korrekturen der Bewegung eines Elektrons in einem Zentralfeld einführen muß. Bei einer qualitativen Untersuchung braucht man nur (93.2) mitzunehmen.

Die Größe und die Art der Aufspaltung hängen von der relativen Bedeutung der einzelnen angegebenen Beiträge ab. Normalerweise ist die Restwechselwirkung in Atomen größer als die Spin-Bahn-Wechselwirkung. In diesem Falle braucht man in erster Näherung die Spin-Bahn-Wechselwirkung im Hamilton-Operator nicht zu beachten. Diese Näherung ist der *Russell-Saunders-Fall.* Für Russell-Saunders-Kopplung sind neben dem resultierenden Gesamtdrehimpuls $\mathfrak{J}$ aller Elektronen der resultierende Bahndrehimpuls mit dem Operator

$$\mathfrak{L} = \sum_i \mathfrak{l}_i \tag{93.3}$$

und der resultierende Spin aller Elektronen mit dem Operator

$$\mathfrak{S} = \sum_i \mathfrak{s}_i \tag{93.4}$$

Integrale der Bewegung. Die Summen (93.3) und (93.4) hat man im Sinne der Vektoraddition zu verstehen.

Man kann den Zustand eines Atoms jetzt durch die vier Quantenzahlen L, S, M_L und M_S für die Quadrate von Bahndrehimpuls und Spin und deren Projektionen charakterisieren. Statt der Quantenzahlen L, S, M_L und M_S benutzt man häufig vier andere: L, S, J und M; J und M sind die Quantenzahlen für das Quadrat des resultierenden Gesamtdrehimpulses aller Elektronen und dessen Projektion. Die Energie der Zustände hängt nur von den Quantenzahlen L und S ab. Verwendet man die Quantenzahlen L, S, M_L und M_S, so folgt das unmittelbar aus der Tatsache, daß die Energie nicht von den magnetischen Quantenzahlen M_L und M_S abhängt (es gibt im Atom keine ausgezeichneten Richtungen). Da ein Zustand L, S, J, M eine Linearkombination aus Zuständen LSM_LM_S mit verschiedenen M_L und M_S ist, aber mit gleichen L und S, hängt die Energie der Zustände $LSJM$ nicht von J und M ab.

Die Russell-Saunders-Näherung, bei der L^2 und S^2 Integrale der Bewegung sind, ist das Schema der *LS-Kopplung.* Dieses Kopplungsschema ist die Grundlage für die qualitative Beschreibung der Atomzustände im sogenannten *Vektormodell des Atoms.* In diesem Modell werden die Bahndrehimpulse der einzelnen Elektronen als unabhängig von den Spins angesehen. Der Gesamtdrehimpuls des Atoms wird durch Vektoraddition des resultierenden Bahndrehimpulses $\mathfrak{L}$ und des resultierenden Spins $\mathfrak{S}$ gebildet.

Das System der $(2L + 1)(2S + 1)$-Zustände mit einer bestimmten Elektronenkonfiguration bei gegebenen Werten von L und S ist ein *Spektralterm* oder einfach ein *Term.* Die Größe $(2S + 1)$ ist die *Multiplizität des Terms.* Für $L \geqq S$ bestimmt die Multiplizität eines Terms die Zahl der verschiedenen J-Werte, d. h. die Zahl der Niveaus, in die der Term bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung aufspaltet. Für $L < S$ ist die Zahl der verschiedenen J-Werte $2L + 1$, d. h., die Zahl der Niveaus wird kleiner als die Multiplizität des Terms.

Für $S = 0$, $2S + 1 = 1$ bezeichnet man die Terme als *Singuletterme*, für $S = 1/2$, $2S + 1 = 2$ als *Dubletterme*, für $S = 1$ als *Tripletterme*, für $S = 3/2$ als *Quartettterme*, für $S = 2$ als *Quintetterme* usw.

Wir wollen das Gesagte an Beispielen verdeutlichen. Im Heliumatom können zur Konfiguration $(1s)^1$ $(2s)^1$ ein Singuletterm des Paraheliums $^1S_0$ mit dem Spin 0 und ein Tripletterm des Orthoheliums $^3S_1$ mit dem resultierenden Spin 1 gehören. Wie in § 89 gezeigt worden ist, ist die Energie des Tripletterms kleiner als die Energie des Singuletterms. Da im $^3S_1$-Zustand der resultierende Spin 1 und der Bahndrehimpuls 0 sind, hat der resultierende Gesamtdrehimpuls nur einen Wert (1), und die Energie der drei möglichen Zustände bleibt auch bei Beachtung der Spin-Bahn-Wechselwirkung entartet. Zur Elektronenkonfiguration $(1s)^1$ $(2p)^1$ im Heliumatom gehören ein Term des Paraheliums, $^1P_1$, und drei Terme des Orthoheliums: $^3P_0$, $^3P_1$ und $^3P_2$ mit verschiedenen Werten des Gesamtdrehimpulses (0, 1 und 2). Bei Beachtung der Spin-Bahn-Wechselwirkung wird die Energie dieser drei Terme verschieden.

Genau wie das Heliumatom haben auch alle anderen Atome mit zwei Elektronen außerhalb abgeschlossener Schalen (Be_4 mit der Konfiguration $(1s)^2$ $(2s)^2$, Mg_{12} mit der Konfiguration $(1s)^2$ $(2s)^2$ $(2p)^6$ $(3s)^2$, Ca_{20}, Sr_{38}, Ba_{56} und Ra_{88}) zwei Arten von Energietermen: Singulett- und Tripletterme. Der Grundzustand dieser Atome ist ein $^1S_0$-Term.

Zur Elektronenkonfiguration $(1s)^2$ $(2s)^2$ $(2p)^2$ des Kohlenstoffatoms gehören nach dem Vektormodell (LS-Kopplung) die Terme (nach zunehmender Energie geordnet)

$$^3P_0, \quad ^3P_1, \quad ^3P_2, \quad ^1D_2 \quad \text{und} \quad ^1S_0.$$

Bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung haben die ersten drei Terme dieselbe Energie.

Die Lage der Terme für eine Elektronenkonfiguration gehorcht bei LS-Kopplung der *Hundschen Regel* [66]: *a)* Die Zustände mit dem größten S-Wert haben die kleinste Energie; *b)* von Zuständen mit gegebenem S haben die Zustände mit dem größten L-Wert die kleinste Energie.

Wie schon bemerkt worden ist, entspricht das Schema der LS-Kopplung der Russell-Saunders-Näherung, bei der vorausgesetzt wird, daß die Restwechselwirkung stärker als die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist. In einigen schweren Atomen und in Atomen mit fast abgesättigten Elektronenschalen ist es möglich, daß die Spin-Bahn-Wechselwirkung größer als die Restwechselwirkung ist.

Wir wollen den Grenzfall behandeln, daß man die Restwechselwirkung gegenüber der Spin-Bahn-Wechselwirkung (93.2) vernachlässigen kann. In diesem Falle kann man die Zustände der einzelnen Elektronen durch die Quantenzahlen $nljm$ angeben; denn die Quadrate des Bahndrehimpulses und des Gesamtdrehimpulses jedes einzelnen Elektrons sind Integrale der Bewegung. Der resultierende Gesamtdrehimpuls aller Elektronen eines Atoms wird aus den Gesamtdrehimpulsen der einzelnen Elektronen zusammengesetzt; für die zugehörigen Operatoren gilt die Gleichung $\mathfrak{J} = \sum_i \mathfrak{j}_i$, $\mathfrak{j}_i = \mathfrak{l}_i + \mathfrak{s}_i$. Der Zustand der Elektronenhülle wird durch den Satz der Quantenzahlen $n_i l_i j_i$ für jedes einzelne Elektron und durch die Quantenzahlen J und M angegeben. In diesem Falle spricht man von *ji-Kopplung*. Bei Vernachlässigung der Restwechselwirkung sind die Zustände mit verschiedenen J und

M bei gegebenem Satz $n_i l_i j_i$ entartet. Durch die schwache Restwechselwirkung spalten die Zustände mit verschiedenen J auf.

Reine jj-Kopplung liegt in Atomen nie vor. Am häufigsten ist der dazwischen liegende Fall realisiert, daß Rest- und Spin-Bahn-Wechselwirkung größenordnungsmäßig gleich sind.

Die angeregten Zustände der Atome sind quasistationär, da es immer eine gewisse Wahrscheinlichkeit gibt, daß das Atom unter Emission eines oder mehrerer Photonen in den Grundzustand zurückkehrt. Bei sehr kleinen Anregungen eines Atoms gehen nur die am schwächsten gebundenen *Valenz-Elektronen* in höhere angeregte Zustände über, d. h. die Elektronen, die im Grundzustand in der Schale mit der größten Energie sitzen. Zum Beispiel sind im Natriumatom mit der Konfiguration $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$ und im Kaliumatom mit der Konfiguration $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^1$ die Elektronen im 3s- bzw. 4s-Zustand die Valenz-Elektronen. In den Atomen der Seltenen Erden sind die 4f-Elektronen die Valenz-Elektronen usw. Man muß natürlich die Ungenauigkeit in dieser Bezeichnungsweise beachten. In einem Atom sind alle Elektronen äquivalent, und man kann nicht angeben, welches Elektron sich in einem bestimmten Zustand befindet. Die Anregungsenergie der Valenz-Elektronen ist deshalb so klein, weil diese Elektronen in die benachbarten, nahegelegenen, unbesetzten Zustände übergehen können. Innere Elektronen mittlerer und schwerer Atome, zum Beispiel die 1s-Elektronen der innersten Schale, können nur dann angeregt werden, wenn dem Elektron eine so große Energie erteilt wird, daß es in einen nicht besetzten Zustand einer äußeren Schale gelangen kann. Diese Energie entspricht normalerweise einem Röntgenquant.

Wird in mittleren und schweren Atomen ein 1s-Elektron in eine äußere Schale angehoben (in welche ist in erster Näherung unwesentlich), so entsteht eine Konfiguration mit einem freien Platz (einem „Loch") in der 1s-Schale. Die Energie der entstandenen Konfiguration wird sehr groß sein. Dieser Zustand wird als *Röntgen-K-Term* bezeichnet. Ein K-Term entspricht also einem angeregten Zustand des Atoms, bei dem in der 1s-Elektronenschale ein freier Platz vorhanden ist. Wird die Elektronenhülle umgebaut und dieser freie Platz durch ein Elektron aus einer anderen Schale besetzt, so werden dabei Röntgenquanten emittiert. Der Übergang eines Elektrons in den 2p-Zustand bewirkt zum Beispiel beim Uranatom die Emission von Photonen mit der Wellenlänge $\sim 0{,}12 \cdot 10^{-8}$ cm und mit $\sim 1{,}9 \cdot 10^{-8}$ cm beim Eisenatom.

Die Bildung eines „Loches" an anderen Stellen besetzter Elektronenschalen ergibt andere angeregte Zustände — andere Röntgenterme. Diese werden durch Angabe der Quantenzahlen nlj des freien Zustandes mit den Symbolen $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ oder mit speziellen Symbolen L_{I}, L_{II}, ... bezeichnet. Die entsprechenden Symbole sind in Tabelle 14 zusammengestellt. In schweren Atomen sind die Zustände mit kleinen Quantenzahlen n beinahe wasserstoffähnlich, weil das Kernfeld von den anderen Elektronen nur unbeträchtlich abgeschirmt wird. Zustände mit einer Quantenzahl n haben daher fast die gleiche Energie. Die Abweichung des self-consistent field vom Coulomb-Feld verursacht eine geringe Aufspaltung der Niveaus mit verschiedenen l, und die relativistischen Korrekturen (Spin-Bahn-Wechselwirkung u. a.) bewirken eine Aufspaltung der Niveaus mit verschiedenen j-Werten (echte oder relativistische Dubletts).

Tabelle 14

Bezeichnung der Röntgenterme

Zustand des Loches	$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$	$4s_{1/2}$
Röntgenterm	K	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V	N_I

Bei genauerer Behandlung muß man die Abhängigkeit der Röntgenterme von der Struktur der inneren Elektronenschalen berücksichtigen.

Die Übergänge unter Emission von Röntgenstrahlen sind Übergänge von Elektronen aus äußeren Schalen in unbesetzte Zustände. Manchmal behandelt man diese Übergänge als Verschiebung eines „Loches". Zum Beispiel entspricht der Übergang eines Elektrons aus dem $2p_{1/2}$-Zustand in einen freien $1s_{1/2}$-Zustand der Verschiebung eines „Loches" aus der K-Schale in die L_{II}-Schale. Bei einer solchen Interpretation ist im Normalzustand eines Atoms das „Loch" in einer äußeren unbesetzten Schale.

§ 94. Schalenmodell des Atomkerns

Atomkerne bestehen aus Protonen und Neutronen mit dem Spin 1/2 und einer Masse von ungefähr 1840 Elektronenmassen. Zwischen diesen Teilchen wirken Kernkräfte mit geringer Reichweite (etwa 10^{-13} cm). Zwischen den Protonen herrschen auch die gewöhnlichen abstoßenden Coulomb-Kräfte.

Für Protonen und Neutronen ist die gemeinsame Bezeichnung *Nukleonen* üblich. Wegen der starken Wechselwirkungen zwischen den Nukleonen kann man nur vom Zustand des ganzen Kerns sprechen, aber nicht von den Zuständen der einzelnen Nukleonen. Zur Erklärung vieler Eigenschaften von Kernen hat sich in gewisser Näherung das sogenannte *Schalenmodell des Atomkerns* als sehr nützlich herausgestellt, in dem man den Zustand eines Kerns durch die Zustände der einzelnen Nukleonen beschreibt.

Beim Schalenmodell des Kerns geht man von der Annahme aus, daß sich jedes Nukleon in einem Atomkern bis zu einem gewissen Grade unabhängig in einem gemittelten Feld der anderen Nukleonen bewegt. Dieses Feld erinnert an das self-consistent field, das in einem Atom auf ein Elektron wirkt, aber diese Analogie trifft bei weitem nicht ganz zu. Im Atom kommt der Hauptbeitrag zum mittleren Feld vom Atomkern. Da die Masse des Kerns gegenüber der Elektronenmasse groß ist, kann man den Ort des Kerns als fest und stabil gegenüber dem self-consistent field ansehen. In Atomkernen gibt es kein solches stabilisierendes Zentrum. Außerdem ist die Reichweite der Kernkräfte nur wenig größer als der mittlere Abstand der Nukleonen im Kern. Im Zusammenhang damit ist die Restwechselwirkung im Kern relativ wichtig. Das Pauli-Prinzip erleichtert die Einführung von Einnukleon-Zuständen zur Beschreibung der Kerneigenschaften: Ein einzelnes Nukleon kann nur dann seinen Zustand ändern, wenn es eine Energie erhält, die zum Übergang in einen anderen, nicht von Nukleonen besetzten Zustand ausreicht.

Die mittlere freie Weglänge eines Nukleons mit kleiner Energie ist daher in Kernmaterie ungefähr $20 \cdot 10^{-13}$ cm, d. h. bedeutend größer als der Kerndurchmesser.

Für viele Kerne ist das mittlere Kernfeld kugelsymmetrisch. Deshalb kann man die Zustände eines einzelnen Nukleons im Kern durch die Quantenzahl l für den Bahndrehimpuls des Nukleons kennzeichnen. Anders als bei den Atomen spielt die Spin-Bahn-Wechselwirkung im Kern eine bedeutend größere Rolle. Für mittlere und schwere Kerne ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung so groß, daß der resultierende Gesamtdrehimpuls des Kerns nach dem Schema der jj-Kopplung gebildet wird.

Die Reihenfolge der Energieniveaus der Nukleonen im Kern wird durch die potentielle Energie als Funktion des Abstandes vom Kernmittelpunkt bestimmt. Gegenwärtig ist festgestellt worden, daß diese Funktion näherungsweise durch den Ausdruck

$$\mathcal{V}(r) = \mathcal{V}_0 \left[1 + \exp\left(\frac{r - R}{a}\right)\right]^{-1} \tag{94.1}$$

dargestellt werden kann, mit $a = 0{,}5 \cdot 10^{-13}$ cm, $R = 1{,}33 \cdot A^{1/3}\, 10^{-13}$ cm (A ist die Massenzahl des Kerns) und $\mathcal{V}_0 \sim 50 - 60$ MeV. Für schwere Kerne hat die potentielle Energie beinahe die Form eines rechteckigen Potentialtopfes. Die Anordnung der Energieniveaus in einem solchen idealisierten Potentialtopf ist in § 36 untersucht worden. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung verursacht eine Aufspaltung eines Niveaus mit gegebenem $l \neq 0$ in zwei Niveaus mit $j = l \pm 1/2$.

Der Operator der Spin-Bahn-Wechselwirkung für das Kernpotential ist in § 67 angegeben worden. Für ein Zentralfeld ist grad $V = \mathfrak{r}/r\, \partial V/\partial r$, und (67.20) wird zu

$$\boldsymbol{W}_k = -\frac{\hbar}{(2mc)^2}\frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial r}(\boldsymbol{\sigma}\mathfrak{L}), \tag{94.2}$$

wo $\mathfrak{L} = [\mathfrak{r} \times \mathfrak{p}]$ und V die potentielle Energie der Wechselwirkung des betreffenden Nukleons mit allen übrigen Nukleonen sind. Man muß beachten, daß in die Formel (94.2) die tatsächliche potentielle Energie der Wechselwirkung des betreffenden Nukleons mit allen übrigen Nukleonen eingeht, während die potentielle Energie (94.1) eine gemittelte Wechselwirkung ist, die stetig von r abhängt. Für $\mathfrak{s} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$ und $\mathfrak{J} = \mathfrak{L} + \mathfrak{s}$ ist $2\mathfrak{s}\mathfrak{L} = \boldsymbol{J}^2 - \boldsymbol{L}^2 - \mathfrak{s}^2$. Die Eigenwerte sind $J^2 = \hbar^2 j(j+1)$ und $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$. Der Mittelwert $\boldsymbol{W}_K$ für einen Zustand mit bestimmten Werten von l und j ist daher

$$\langle \boldsymbol{W}_k \rangle = \begin{cases} -Al & \text{für} \quad j = l + 1/2, \\ A(l+1) & \text{für} \quad j = l - 1/2 \end{cases} \tag{94.3}$$

mit

$$A = \frac{\hbar^2}{(2mc)^2}\left\langle \frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial r} \right\rangle.$$

Die explizite Gestalt von $V(r)$ ist unbekannt, deshalb muß man die Größe A den experimentellen Daten entnehmen.

Wie aus (94.3) folgt, spaltet ein Energieniveau mit einem bestimmten l-Wert wegen der Spin-Bahn-Wechselwirkung in zwei Niveaus auf. Die Aufspaltung ist der Quantenzahl l proportional. Das Niveau mit dem größeren Gesamtdrehimpuls

$j = l + 1/2$ liegt tiefer als das Niveau mit $j = l - 1/2$. (Wir erinnern daran, daß für die Elektronen in Atomen die Anordnung umgekehrt war.)

In Abb. 14 ist die relative Lage der Energien der Nukleonenzustände im Kern unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung angegeben. Nach dem Pauli-Prinzip kann die Zahl der Nukleonen einer Art in jedem Energieniveau nicht größer als die Zahl der Zustände $2j + 1$ mit der betreffenden Energie sein.

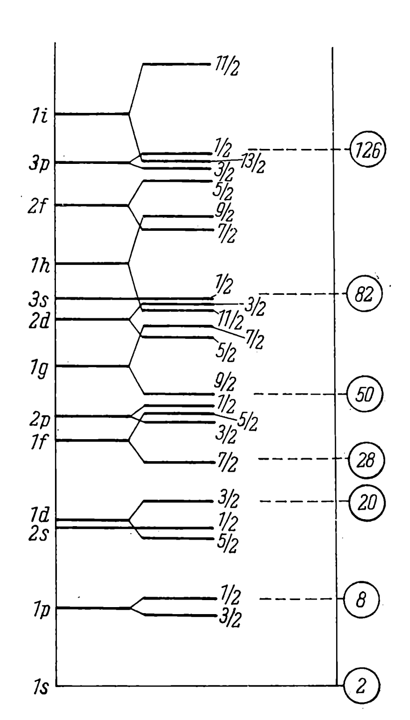


Abb. 14. Energieniveaus der Nukleonen im Atomkern. Links sind die l-Werte, in der Mitte die j-Werte angegeben. Die Ziffern in den Kreisen rechts sind die Neutronen-(Protonen-) Zahlen in allen Niveaus mit kleinerer Energie

Gruppen von Zuständen mit wenig unterschiedlicher Energie bezeichnet man als *Nukleonenschalen*. Die erste Schale für die Neutronen besteht aus dem $1\,s_{1/2}$-Zustand. In dieser Schale können zwei Neutronen sein. Die zweite Schale gehört zu den Zuständen $1\,p_{3/2}$ und $1\,p_{1/2}$. Diese Schale kann mit sechs Neutronen besetzt sein. Die dritte Schale wird von den Zuständen $1\,d_{5/2}$, $2\,s_{1/2}$ und $1\,d_{3/2}$ gebildet usw. Die Protonenschalen gehören zu den gleichen Quantenzahlen. Bei leichten Kernen sind die Energien der Protonen- und der Neutronenschalen nur wenig voneinander verschieden. In diesem Falle ist für stabile Kerne die Protonenzahl ungefähr gleich der Neutronenzahl. Wenn zum Beispiel die Neutronenzahl größer als die Protonenzahl ist, dann werden die Neutronen höhere Energieniveaus besetzen. Ein solcher Kern wird instabil. Ein Neutron wird unter Emission eines Elektrons und eines Antineutrinos in ein Proton übergehen und dann einen niedrigeren Energiezustand einnehmen. Ist die Protonenzahl größer als die Neutronenzahl, dann geht ein Proton unter Emission eines Neutrinos und eines Positrons in ein Neutron über.

In schweren Kernen wird die Coulomb-Abstoßung zwischen den Protonen wesentlich (sie nimmt proportional zum Quadrat der Protonenzahl zu). Die Energieniveaus der Protonen werden daher höher liegen als die entsprechenden Energieniveaus der Neutronen. In diesem Falle enthalten stabile Kerne mehr Neutronen als Protonen.

Erreichen Protonen- und Neutronenzahlen die in Abb. 14 in den Kreisen angegebenen Zahlen, dann sind die entsprechenden niedrigen Schalen voll besetzt. Diese Zahlen sind 2, 8, 20, 28, 50, 82 und 126 und heißen magische Zahlen. Diese Kerne entsprechen in gewisser Weise den Atomen der Edelgase, für die die Elektronenschalen gerade abgeschlossen waren. Sie sind die stabilsten Kerne und gehen nur ungern Kernreaktionen ein.

Die große Stabilität der Kerne mit abgeschlossenen Protonen- und Neutronenschalen hängt noch mit dem „*Paarungseffekt der Nukleonen*“ zusammen. Es zeigt

sich, daß die Wechselwirkung zwischen zwei Neutronen (Protonen) mit entgegengesetzt gleichen Projektionen des Gesamtdrehimpulses bedeutend stärker ist als die Wechselwirkung von anderen Nukleonenpaaren. Dieser Paarungseffekt hat seine Ursache in der Restwechselwirkung der Nukleonen im Kern. In Kernen mit gerader Protonenzahl und gerader Neutronenzahl ($g-g$-Kerne) sind alle Nukleonen gepaart. Der resultierende Gesamtdrehimpuls eines $g-g$-Kernes im Grundzustand ist deshalb immer Null. Die Bildung angeregter Zustände in einem solchen Kern erfordert ungefähr 1—2 MeV Energie zum „Zerreißen des Paares". Bei Kernen mit abgeschlossenen Neutronen- und Protonenschalen sind zur Anregung des Kerns 6—8 MeV notwendig, weil bei diesen Kernen ein Nukleonenpaar nur dann „zerrissen" werden kann, wenn eines der Nukleonen in eine höhere unbesetzte Schale gebracht wird.

In der einfachsten und primitivsten Variante des Schalenmodells für ungerade Atomkerne (*Einteilchen-Kernmodell*) wird vorausgesetzt, daß alle Nukleonen bis auf das letzte, ungerade, zu Paaren vereinigt sind und einen „Rumpf" bilden. Der Drehimpuls des Kerns (*Kernspin*), das magnetische Moment und die ersten angeregten Zustände des Kerns werden durch den Zustand dieses ungeraden Nukleons im Felde des „Rumpfes" bestimmt. In einem verfeinerten Schalenmodell nimmt man an, daß ein Teil der Nukleonen abgeschlossene Schalen bilden, aber zum Teil auch äußere Neutronen und Protonen in nicht voll besetzten Schalen sitzen. Für die mittleren und schweren Kerne setzt man jj-Kopplung an, für die leichten Kerne LS-Kopplung; man behandelt die Kernzustände zu verschiedenen Werten des Gesamtspins unter Berücksichtigung der Restwechselwirkung zwischen den Nukleonen. Näheres über die Methoden der Schalentheorie kann man in dem Übersichtsartikel von Elliot und Line ([67], Teil IV) und in den Lehrbüchern über Kerntheorie finden [47].

XI. QUANTENTHEORIE DER STREUUNG

§ 95. Elastische Streuung eines Teilchens ohne Spin

Wie aus der klassischen Mechanik bekannt ist, kann in nichtrelativistischer Näherung die Streuung eines Teilchens der Masse m_1 an einem anderen Teilchen der Masse m_2 auf die Streuung eines fiktiven Teilchens mit der reduzierten Masse $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ im Potentialfeld $V(\mathfrak{r})$ zurückgeführt werden, wenn die Wechselwirkung $V(\mathfrak{r})$ zwischen den beiden Teilchen nur von der Relativkoordinate $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2$ abhängt. Diese Vereinfachung des Problems der elastischen Streuung zweier Teilchen auf die Bewegung eines fiktiven Teilchens mit der reduzierten Masse μ im Potentialfeld $V(\mathfrak{r})$ wird einfach durch Übergang zum Schwerpunktsystem der stoßenden Teilchen erreicht. Im folgenden werden wir immer nur das Schwerpunktsystem verwenden.

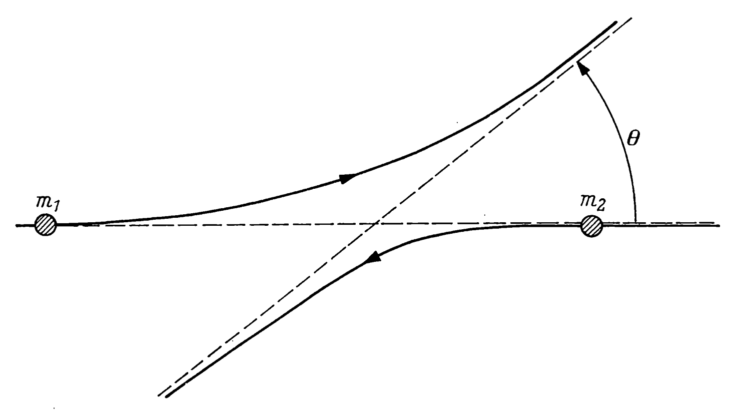


Abb. 15. Streuung im Massenmittelpunktsystem, θ ist der Streuwinkel

Man bezeichnet eine Streuung als *elastisch*, wenn dabei die inneren Zustände und die Zusammensetzung der stoßenden Teilchen nicht verändert werden. Im Anfangszustand eines Streuprozesses bewegen sich die unendlich weit voneinander entfernten Teilchen aufeinander zu (Abb. 15). Bei der Annäherung ändert die Wechselwirkung zwischen den Teilchen deren Bewegungszustand, danach fliegen die Teilchen auseinander. Im Endzustand bewegen sich die Teilchen voneinander weg.

Häufig ist es zweckmäßig, ein Streuproblem nicht in seiner zeitlichen Entwicklung zu beschreiben, sondern das äquivalente stationäre Problem zu behandeln.

Bei der stationären Beschreibung eines Streuprozesses wird vorausgesetzt, daß ein stetiger Teilchenstrom aus dem Unendlichen kommt, der durch die Wechselwirkung mit dem Streuzentrum in einen Strom auseinanderfliegender (gestreuter) Teilchen übergeführt wird. Aus dem gegebenen Kraftfeld ist der Strom der gestreuten Teilchen (unendlich weit vom Streuzentrum entfernt) als Funktion des ankommenden Teilchenstroms zu berechnen.

In großer Entfernung vom Zentrum bewegen sich die gestreuten Teilchen frei. Ihre relative Energie ist daher immer positiv und nicht gequantelt. Bei einem Streuproblem haben wir es also mit einem kontinuierlichen Spektrum zu tun. In der stationären Behandlung wird das Streuproblem für ein Teilchen der Masse μ mit der positiven Energie E der Relativbewegung im Potentialfeld auf die Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$(\nabla^2 + k^2)\, \psi(\mathfrak{r}) = \frac{2\mu V(\mathfrak{r})}{\hbar^2}\, \psi(\mathfrak{r}) \tag{95.1}$$

mit

$$k^2 = 2\mu\hbar^{-2}E \tag{95.2}$$

zurückgeführt.

$V(\mathfrak{r})$ sei nur in einem gewissen endlichen Volumen $|\mathfrak{r}| \leq d$ von Null verschieden. Dieses Volumen werden wir als den *Wirkungsbereich der Kräfte* bezeichnen. Außerhalb dieses Wirkungsbereiches bewegen sich die Teilchen frei, und sie können durch ebene Wellen beschrieben werden:

$$\varphi_a(\mathfrak{r}) = \exp\,(\mathrm{i}\,\mathfrak{k}_a \mathfrak{r}), \quad k_a^2 = k^2, \tag{95.3}$$

die die Wellengleichung (95.1) ohne die rechte Seite befriedigen. Der Wellenzahlvektor $\mathfrak{k}_a$ hängt mit dem Impuls $\mathfrak{p}$ der Relativbewegung über die einfache Beziehung $\mathfrak{p} = \hbar\mathfrak{k}_a$ zusammen. Die Funktion $\varphi_a(\mathfrak{r})$ ist so normiert, daß die Stromdichte zahlenmäßig gleich der Relativgeschwindigkeit ist, d. h.

$$\mathfrak{j}_a = \frac{\hbar}{2\mu\mathrm{i}}\,(\varphi_a^* \nabla \varphi_a - \varphi_a \nabla \varphi_a^*) = \frac{\hbar k_a}{\mu}\,. \tag{95.4}$$

$\mathfrak{j}_a$ soll den Strom der „einfallenden" Teilchen beschreiben, die durch die ebene Welle (95.3) dargestellt werden. Infolge der Wechselwirkung werden die Teilchen gestreut. Wir haben solche Lösungen von (95.1) zu finden, die eine Überlagerung der ebenen Welle (95.3) und der Streuwellen darstellen, welche vom Wirkungsbereich der Kräfte ausgehen. Solche Lösungen ergeben sich leicht, wenn man die *Greensche Funktion* für den Operator auf der linken Seite der Gleichung (95.1) verwendet; dieser Operator beschreibt die freie Bewegung der Teilchen. Als Greensche Funktion für den Operator der freien Bewegung bezeichnet man die Funktion $G(\mathfrak{r}|\mathfrak{r}')$, die (95.1) für eine Punktquelle erfüllt:

$$(\nabla^2 + k^2)\, G(\mathfrak{r}|\mathfrak{r}') = \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')\,. \tag{95.5}$$

Ist die Lösung von (95.5) bekannt, dann kann man die allgemeine Lösung der Gleichung

$$(\nabla^2 + k^2)\, \Phi(\mathfrak{r}) = A(\mathfrak{r}) \tag{95.6}$$

immer in der Gestalt

$$\Phi(\mathfrak{r}) = \varphi(\mathfrak{r}) + \int G(\mathfrak{r}|\mathfrak{r}')\, A(\mathfrak{r}')\, \mathrm{d}^3\mathfrak{r}' \tag{95.6a}$$

darstellen, wenn $\varphi(\mathfrak{r})$ die Lösung von (95.6) ohne die rechte Seite ist.

Wie in § 96 gezeigt wird, ist die Lösung von (95.5), die auslaufenden (gestreuten) Wellen entspricht,

$$G_{(+)}(\mathfrak{r}|\mathfrak{r}') = -\frac{\exp(\mathrm{i}k|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|)}{4\pi|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}. \tag{95.7}$$

Mit Hilfe von (95.6) und (95.6a) kann man daher (95.1) in die Gestalt

$$\psi_a(\mathfrak{r}) = \varphi_a(\mathfrak{r}) - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \frac{\exp(\mathrm{i}k|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|)}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|} V(\mathfrak{r}')\,\psi_a(\mathfrak{r}')\,\mathrm{d}^3\mathfrak{r}' \tag{95.8}$$

bringen. Die entstandene Gleichung ist eine Integralgleichung zur Bestimmung der vollständigen Wellenfunktion ψ_a des Streuproblems.

Für große Abstände ($r \gg d$) kann man $k|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'| \approx kr - \mathfrak{k}_b\mathfrak{r}'$ setzen mit $\mathfrak{k}_b = k\frac{\mathfrak{r}}{r}$. Die asymptotische Gestalt von $\psi_a(\mathfrak{r})$ ist demnach

$$\psi_a(\mathfrak{r}) = \varphi_a(\mathfrak{r}) + A_{ba}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}, \quad r \gg d \tag{95.9}$$

mit

$$A_{ba} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathfrak{k}_b\mathfrak{r}'} V(\mathfrak{r}')\,\psi_a(\mathfrak{r}')\,\mathrm{d}^3\mathfrak{r}'. \tag{95.10}$$

$\varphi_b = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathfrak{k}_b\mathfrak{r}}$ ist eine ebene Welle und beschreibt die Bewegung des effektiven Teilchens mit dem Impuls $\mathfrak{p}_b = \hbar\mathfrak{k}_b$. Deshalb kann man (95.10) umformen in

$$A_{ba} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\langle\varphi_b|V|\psi_a\rangle. \tag{95.11}$$

Die Funktion A_{ba} ist die *Streuamplitude.* Nach (95.11) ist die Streuamplitude der reduzierten Masse proportional und hängt von der Energie der Relativbewegung, dem Winkel zwischen den Vektoren $\mathfrak{k}_a$ und $\mathfrak{k}_b$ und dem Streupotential ab. In großen Entfernungen vom Wirkungsbereich der Kräfte wird die gestreute Welle $\psi_{\text{str}} = A_{ba}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}$ allein durch die Streuamplitude A_{ba} bestimmt.

Man beschreibt eine Streuung üblicherweise durch den *differentiellen Streuquerschnitt* $\mathrm{d}\sigma(\theta, \varphi)$. Dieser ist definiert als das Verhältnis der Zahl der pro Zeiteinheit in den Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega = \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$ gestreuten Teilchen zur Stromdichte der einfallenden Teilchen. Durch das Flächenelement $r^2\mathrm{d}\Omega$ gehen in einer Sekunde $j_r r^2\mathrm{d}\Omega$ Teilchen hindurch, wobei die radiale Stromdichte

$$j_r = \frac{\hbar}{2\mu\mathrm{i}}\left(\psi^*_{\text{str}}\frac{\partial\psi_{\text{str}}}{\partial r} - \psi_{\text{str}}\frac{\partial\psi^*_{\text{str}}}{\partial r}\right) = \frac{\hbar k}{\mu r^2}|A_{ba}(\theta, \varphi)|^2$$

ist. Unter Beachtung von (95.4) finden wir den Zusammenhang zwischen dem differentiellen Streuquerschnitt und der Streuamplitude

$$\mathrm{d}\sigma = \frac{j_r r^2\,\mathrm{d}\Omega}{|j_a|} = \frac{k}{k_a}|A_{ba}|^2\,\mathrm{d}\Omega. \tag{95.12}$$

Für elastische Streuung ist $k = k_a$.

Der differentielle Streuquerschnitt ist also durch die Streuamplitude eindeutig bestimmt. Um diese mit Hilfe der Formel (95.11) zu berechnen, muß man die Lösung der Integralgleichung (95.8) kennen. Kann man die Wechselwirkungsenergie $V(\mathfrak{r})$ als kleine Störung ansehen, dann wird (95.8) nach der Methode der sukzessiven Approximationen gelöst. Als Ergebnis bekommen wir

$$\psi_a(\mathfrak{r}) = \varphi_a(\mathfrak{r}) - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \frac{e^{ik|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|} V(\mathfrak{r}')\,\varphi_a(\mathfrak{r}')\,d^3\mathfrak{r}' + \cdots. \tag{95.13}$$

Durch Einsetzen von (95.13) in (95.11) erhalten wir die Streuamplitude als Reihe

$$A_{ba} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\langle\varphi_b|V|\varphi_a\rangle + \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \int \varphi_b^*(\mathfrak{r})\frac{e^{ik|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|} V(\mathfrak{r})\,V(\mathfrak{r}')\,\varphi_a(\mathfrak{r}')\,d^3\mathfrak{r}\,d^3\mathfrak{r}' + \cdots.$$

Wenn diese Reihe konvergiert und wir die ersten N Glieder mitnehmen, die anderen weglassen, dann erhalten wir die N-te *Bornsche Näherung*. Speziell in erster Bornscher Näherung ist

$$A_{ba}^{(B)} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\langle\varphi_b|V|\varphi_a\rangle. \tag{95.14}$$

Wir können den differentiellen Wirkungsquerschnitt in erster Bornscher Näherung für die elastische Streuung ausrechnen, indem wir (95.14) in (95.12) einsetzen:

$$d\sigma^{(B)} = \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |\langle\varphi_b|V|\varphi_a\rangle|^2\,d\Omega. \tag{95.14a}$$

Bei der Berechnung der Streuamplitude in erster Bornscher Näherung muß man also im Ausdruck (95.11) die Funktion ψ_a durch die einlaufende Welle φ_a ersetzen.

Wir wollen untersuchen, wann die Bornsche Näherung brauchbar ist. Wie aus (95.13) folgt, kann man die Funktion ψ_a im Integral (95.11) nur dann durch die einfallende Welle ersetzen, wenn im Wirkungsbereich der Kräfte (wo $V(\mathfrak{r})$ groß ist) die Ungleichung

$$|\varphi_a(\mathfrak{r})| \gg \left|\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \frac{e^{ik|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|} V(\mathfrak{r}')\,\varphi_a(\mathfrak{r}')\,d^3\mathfrak{r}'\right|$$

erfüllt ist. Normalerweise hat $V(\mathfrak{r})$ für $r = 0$ seinen größten Wert. Setzen wir in dieser Ungleichung $r = 0$ und benutzen den Ausdruck für $\varphi_a(r)$, so erhalten wir die allgemeine Bedingung für die Anwendbarkeit der Bornschen Näherung

$$\left|\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \frac{V(\mathfrak{r})}{r}\exp\{i[\mathfrak{k}\mathfrak{r} + \mathfrak{k}_a\mathfrak{r}]\}\,d^3\mathfrak{r}\right| \ll 1. \tag{95.15}$$

Für kleine Energien der Relativbewegung, $kd \ll 1$, kann man im Integral (95.15) die Exponentialfunktionen durch 1 ersetzen. In diesem Falle erhält die Ungleichung (95.15) die Gestalt

$$2\mu d^2 \bar{V} \ll \hbar^2 \tag{95.15a}$$

mit

$$\bar{V} = \frac{1}{4\pi d^2}\left|\int \frac{1}{r} V(\mathfrak{r})\,d^3\mathfrak{r}\right|.$$

Nach der Unschärferelation ist die Größe $\hbar^2/2\mu d^2$ für die kinetische Energie eines Elektrons in einem Volumen mit den linearen Abmessungen d charakteristisch. Die Ungleichung (95.15a) enthält also die Forderung, daß die kinetische Energie des Teilchens bedeutend größer als die potentielle Energie sein soll.

Für kugelsymmetrische potentielle Energie $V(r)$ kann man im Integral (95.15) über die Winkel integrieren. Mit der $\mathfrak{k}_a$-Richtung als z-Achse (und unter Beachtung von $k = |\mathfrak{k}_a|$) erhalten wir als Voraussetzung für Gültigkeit der Bornschen Näherung im kugelsymmetrischen Potential

$$\mu \left| \int_0^\infty V(r)\,[e^{2ikr} - 1]\,dr \right| \ll k\hbar^2. \tag{95.16}$$

Für große Energien der Relativbewegung ($kd \gg 1$) ist der Beitrag des Summanden mit der Exponentialfunktion gleich Null, und aus obiger Bedingung wird die einfache Ungleichung

$$\mu \tilde{V} d^2 \ll k\hbar^2 d \tag{95.16a}$$

mit $\tilde{V} = \frac{1}{d}\left| \int_0^\infty V(r)\,dr \right|$. Für kleine Energien, wenn $kd \ll 1$ ist, kann man die Exponentialfunktion im Integral (95.16) in eine Reihe entwickeln. Nehmen wir nur zwei Glieder dieser Reihe mit, so gelangen wir wieder zur Ungleichung (95.15a).

Wir wollen uns die explizite Form der Bedingung für die Gültigkeit der Bornschen Näherung für einige potentielle Energien ansehen.

a) Exponential-Potential $V(r) = V_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right)$. In diesem Falle ist

$$\int_0^\infty V(r)\,(e^{2ikr} - 1)\,dr = -\frac{2V_0 i k r_0^2}{2ikr_0 - 1},$$

und die Bedingung (95.16) führt auf die Ungleichung

$$2\mu V_0 r_0^2 \ll \hbar^2 \sqrt{1 + 4k^2 r_0^2}.$$

Für $kr_0 \ll 1$ geht diese Bedingung in $2\mu V_0 r_0^2 \ll \hbar^2$ über; für $kr_0 \gg 1$ erhalten wir $\mu V_0 r_0 \ll k\hbar^2$.

b) Abgeschirmtes Coulomb-Potential $V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \exp(-ar)$ mit $a = 1/r_0$. Um das Integral

$$I = \int_0^\infty e^{-ar}(e^{2ikr} - 1)\frac{dr}{r}$$

auszurechnen, differenzieren wir es nach dem Parameter a; dann ist

$$\frac{\partial I}{\partial a} = -\int_0^\infty e^{-ar}(e^{2ikr} - 1)\,dr = \frac{1}{a} - \frac{1}{a - 2ik}.$$

Den erhaltenen Ausdruck integrieren wir über a und finden $I = \ln a - \ln(a - 2ik) + C$. Für $a = \infty$ ist $I = 0$ und folglich $C = 0$; wir bekommen also

$$I = -\ln(1 - 2ikr_0) = -\ln\sqrt{1 + 4k^2 r_0^2} + i\Phi \quad \text{mit} \quad \operatorname{tg}\Phi = 2kr_0.$$

Die Bedingung (95.16) lautet für das abgeschirmte Coulomb-Potential

$$\mu Z_1 Z_2 e^2 \left[\left(\ln \sqrt{1 + 4k^2 r_0^2}\right)^2 + \Phi^2\right]^{1/2} \ll k\hbar^2.$$

Φ wird nicht größer als $\pi/2$. Der logarithmische Summand ändert sich bei einer Änderung des Abschirmradius nur wenig. Man kann demnach

$$Z_1 Z_2 e^2 \ll \hbar v \tag{95.17}$$

als allgemeine Voraussetzung für die Anwendung der Bornschen Näherung annehmen, wenn $v = \hbar k/\mu$ die Relativgeschwindigkeit der stoßenden Teilchen ist.

c) Potentialtopf. Die potentielle Energie sei $V(r) = -V_0$ für $r \leqq d$ und gleich Null für alle anderen r. In diesem Falle erhält die Ungleichung (95.16) die Gestalt

$$\frac{\mu}{k\hbar^2}\left|\int_0^d V_0(e^{2ikr} - 1)\,dr\right| = \frac{\mu V_0}{k^2\hbar^2}\{\sin^2 kd + kd\,[kd - \sin(2kd)]\}^{1/2} \approx \frac{\mu V_0}{k^2\hbar^2} \ll 1.$$

E sei die Energie der Relativbewegung; wegen $k^2\hbar^2/\mu = 2E$ kann man die erhaltene Ungleichung in der Form

$$V_0 \ll 2E \tag{95.18}$$

schreiben. In der Kernphysik ist festgestellt worden, daß man die elastische Streuung von Neutronen an Atomkernen in erster Näherung durch einen Potentialtopf mit den Parametern $V_0 \approx 50$ MeV und $d = 1{,}3\, A^{1/3}\, 10^{-13}$ cm beschreiben kann, wenn A die Massenzahl des Kerns ist. Bei der Untersuchung der Streuung von Neutronen an Atomkernen kann man die Bornsche Näherung also nur für solche Energien der Relativbewegung anwenden, für die die Ungleichung

$$E \gg 25 \text{ MeV} \tag{95.19}$$

gilt. Nach (95.10) ist die Streuamplitude in Bornscher Näherung ($\psi_a \to \varphi_a = e^{i\mathfrak{k}_a\mathfrak{r}}$)

$$A_{ba}^{(B)}(\mathfrak{q}) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int e^{i\mathfrak{q}\mathfrak{r}}V(\mathfrak{r})\,d^3\mathfrak{r}, \tag{95.20}$$

wenn $\hbar\mathfrak{q} = \hbar\,(\mathfrak{k}_a - \mathfrak{k}_b)$ der bei der Streuung übertragene Impuls ist. Die Formel (95.20) kann einfach interpretiert werden: Jede Volumeneinheit liefert den Beitrag $-\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}V(r)\,e^{i\mathfrak{q}\mathfrak{r}}$ zur Streuamplitude. Der Faktor $e^{i\mathfrak{q}\mathfrak{r}}$ bestimmt die Phasenverschiebung der Wellen, die von dem Volumenelement im Punkte $\mathfrak{r}$ gestreut werden, gegenüber der vom Volumenelement im Punkte $\mathfrak{r} = 0$ gestreuten Welle. Wenn $V(\mathfrak{r})$ nur ein Vorzeichen hat, dann ergeben alle Volumenelemente bei der Vorwärtsstreuung ($\mathfrak{q} = 0$) eine Streuung in der Phase, und die Streuamplitude hat ihren maximalen Wert

$$A_{ba}^{(B)}(0) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int V(\mathfrak{r})\,d^3\mathfrak{r}.$$

Für andere Streurichtungen haben die Beiträge der verschiedenen Volumenelemente verschiedene Phasen. Die Interferenz der an verschiedenen Volumen-

elementen gestreuten Wellen kann man durch das Verhältnis

$$F(\mathfrak{q}) = \frac{A_{ba}^{(B)}(\mathfrak{q})}{A_{ba}^{(B)}(0)}$$

berücksichtigen, das man als *Formfaktor* bezeichnet.

§ 96*. Greensche Funktion für ein freies Teilchen

Die Greensche Funktion für ein freies Teilchen wird durch die Beziehung (95.5) definiert. Wir bringen diese Gleichung in die Gestalt

$$G(\mathfrak{r}|\mathfrak{r}') = (\nabla^2 + k^2)^{-1}\,\delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'). \tag{96.1}$$

In (96.1) setzen wir die Integraldarstellung der δ-Funktion durch die Eigenfunktionen des Operators für die freie Bewegung ein

$$\delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}') = (2\pi)^{-3} \int \exp\left\{i\mathfrak{q}(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')\right\} d^3\mathfrak{q}$$

und bekommen

$$G(\mathfrak{r}|\mathfrak{r}') = G(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}') = (2\pi)^{-3} \int \frac{\exp\left\{i\mathfrak{q}(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')\right\}}{k^2 - q^2}\, d^3\mathfrak{q}. \tag{96.1a}$$

Aus diesem Ausdruck wird nach der Integration über die Winkel

$$G(x) = (4\pi^2 i x)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{q e^{iqx}}{k^2 - q^2}\, dq \tag{96.2}$$

mit $x = |\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|$.

Das Integral (96.2) wird mit der Residuenmethode berechnet. Sein Wert bleibt so lange unbestimmt, wie nicht festgelegt ist, wie die Pole $q = \pm k$ zu umgehen sind. Die Vorschrift für die Umgehung der Pole folgt aus den Randbedingungen der Funktion $G(x)$ für $x \to \infty$. Vom Zentrum auslaufende Wellen ergeben sich als Lösungen, wenn man den in Abb. 16 angegebenen Integrationsweg A wählt. Das Integral (96.2) ist dann gleich dem mit $2\pi i$ multiplizierten Residuum des Integranden im einzigen Pol $q = k$ innerhalb des Integrationsweges. Auf diese Weise erhalten wir

$$G_{(+)}(x) = -\frac{\exp(ikx)}{4\pi x}. \tag{96.3}$$

Die Greensche Funktion $G_{(-)}(x)$, die einlaufenden Wellen entspricht, ergibt sich durch Integration von (96.2) über den Weg B in Abb. 16. In diesem Falle wird der Pol $q = -k$ vom Weg umschlossen, und es ist

$$G_{(-)}(x) = -\frac{\exp(-ikx)}{4\pi x}. \tag{96.4}$$

Die Vorschrift für die Umgehung der Pole kann man formal auch so angeben, daß man im Nenner von (96.2) k durch $k + i\varepsilon$ für die Funktion $G_{(+)}(x)$ ersetzt; ε ist eine kleine positive Größe, die nach Ausführung der Integration gegen Null streben soll. Durch diese Substitution werden die Pole $q = \pm(k + i\varepsilon)$ in die komplexe Ebene verschoben (Abb. 16, C), und nur der Pol $k + i\varepsilon$ liegt innerhalb des Integrationsweges. Nach der Integration muß man zur Grenze $\varepsilon \to 0$ übergehen. Für die Funktion $G_{(-)}(x)$ muß man im Nenner des Integranden in (96.2) $k \to k - i\varepsilon$ setzen (Abb. 16, D).

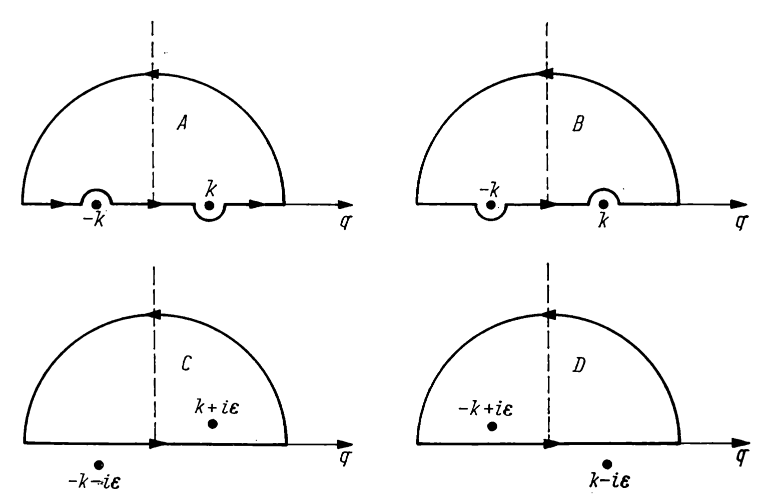


Abb. 16. Integrationswege für die Greenschen Funktionen G_+ und G_-

In einigen Fällen braucht man bei Zwischenrechnungen nicht die explizite Gestalt der Greenschen Funktion, und man verwendet bequem eine symbolische Schreibweise. Wir wollen zeigen, wie das am Beispiel der Gleichung (95.1) gemacht wird.

Wir formen (95.1) um in

$$(E_a - \boldsymbol{H}_0)\,\psi = V\psi. \tag{96.5}$$

Diese Gestalt ist für weitere Verallgemeinerungen nützlich. In (96.5) sind

$$\boldsymbol{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 \tag{96.6}$$

der Hamilton-Operator für ein freies Teilchen mit der reduzierten Masse μ und E_a die Energie der Relativbewegung. Eine formale Lösung von (96.5) ist

$$\psi_a = \varphi_a + (E_a - \boldsymbol{H}_0)^{-1}\,V\psi_a.$$

Diese Lösung entspricht einer „einfallenden“ Welle φ_a, die die Gleichung

$$(E_a - \boldsymbol{H}_0)\,\varphi_a = 0 \tag{96.7}$$

erfüllt. Um Lösungen auszusondern, die nur auslaufende Streuwellen enthalten, muß man vorschreiben, wie die Pole bei E_a zu umgehen sind. Das kann man bequem tun, indem man E_a durch die komplexe Größe $E_a + \mathrm{i}\,\varepsilon$ ersetzt (s. o.). Die gesuchte Lösung hat also die Gestalt

$$\psi_a^{(+)} = \varphi_a + (E_a + \mathrm{i}\,\varepsilon - \boldsymbol{H}_0)^{-1}\, V\, \psi_a^{(+)}. \tag{96.8}$$

Die Lösungen von (96.5) mit einlaufenden Wellen werden durch

$$\psi_a^{(-)} = \varphi_a + (E_a - \mathrm{i}\,\varepsilon - \boldsymbol{H}_0)^{-1}\, V\, \psi_a^{(-)} \tag{96.9}$$

bestimmt. Die Gleichungen (96.8) und (96.9) sind Integralgleichungen. Um (96.8) explizit aufzuschreiben, müssen wir die Funktion $V\psi_a^{(+)}$ nach den Eigenfunktionen φ_q des Operators $\boldsymbol{H}_0$ entwickeln, die die Relation

$$(E_q - \boldsymbol{H}_0)\, \varphi_q = 0 \tag{96.10}$$

befriedigen. In unserem Falle ist der Operator $\boldsymbol{H}_0$ der Operator der kinetischen Energie eines freien Teilchens, und seine Eigenfunktionen sind ebene Wellen (mit Normierung im q-Raum)

$$\varphi_{\mathfrak{q}} = (2\pi)^{-3/2} \exp(\mathrm{i}\,\mathfrak{q}\mathfrak{r}),\; E_q = \frac{\hbar^2 q^2}{2\mu}. \tag{96.10a}$$

Die Entwicklung von $V\psi_a^{(+)}$ nach dem vollständigen orthonormierten Funktionensystem φ_q ergibt

$$V\psi_a^{(+)} = \int \varphi_{\mathfrak{q}} \langle \varphi_{\mathfrak{q}} | V | \psi_a^{(+)} \rangle\, \mathrm{d}^3\mathfrak{q} \tag{96.11}$$

mit

$$\langle \varphi_{\mathfrak{q}} | V | \psi_a^{(+)} \rangle = (2\pi)^{-3/2} \int \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathfrak{q}\mathfrak{r}'}\, V(\mathfrak{r}')\, \psi_a^{(+)}(\mathfrak{r}')\, \mathrm{d}^3\mathfrak{r}'. \tag{96.12}$$

Wir setzen (96.11) in (96.8) ein und verwenden, daß die φ_q die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}_0$ sind (s. (96.10)); so bekommen wir

$$\psi_a^{(+)}(\mathfrak{r}) = \varphi_a(\mathfrak{r}) + \int \frac{\varphi_{\mathfrak{q}} \langle \varphi_{\mathfrak{q}} | V | \psi_a^{(+)} \rangle}{(E_a + \mathrm{i}\varepsilon - E_q)}\, \mathrm{d}^3\mathfrak{q}.$$

In diesen Ausdruck setzen wir (96.10a), (96.12) und $E_a = \hbar^2 k^2/2\mu$ ein und erhalten als Integralgleichung

$$\psi_a^{(+)}(r) = \varphi_a(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2 (2\pi)^3} \int \frac{V(\mathfrak{r}')\, \psi_a^{(+)}(\mathfrak{r}')\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathfrak{q}(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')}\, \mathrm{d}^3\mathfrak{q}\, \mathrm{d}^3\mathfrak{r}'}{(k + \mathrm{i}\varepsilon')^2 - q^2}, \tag{96.13}$$

mit $\varepsilon' = \mu\varepsilon/(\hbar^2 k)$. Unter Benutzung von

$$(2\pi)^{-3} \int \frac{\exp\{\mathrm{i}\mathfrak{q}(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')\}}{(k + \mathrm{i}\varepsilon')^2 - q^2}\, \mathrm{d}^3\mathfrak{q} = G_{(+)}(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')$$

und (96.3) überzeugen wir uns, daß (96.13) mit der Integralgleichung (95.8) identisch ist.

§ 97. Theorie der elastischen Streuung in Bornscher Näherung

Die Streuung von Teilchen durch Stöße kann man als Übergang zwischen Zuständen des kontinuierlichen Spektrums auffassen. Im Anfangszustand ist ein freies Teilchen mit dem Impuls $\mathfrak{p}_a = \hbar \mathfrak{k}_a$ vorhanden. Infolge der Störung $V(\mathfrak{r})$ geht das Teilchen in den Endzustand mit dem Impuls $\hbar \mathfrak{k}_b$ über; $V(\mathfrak{r})$ ist die Wechselwirkungsenergie der stoßenden Teilchen. Die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit in erster Ordnung der Störungstheorie entspricht der ersten Bornschen Näherung in der Streutheorie. Das wollen wir jetzt zeigen.

Der Anfangszustand werde durch die ebene Welle

$$\varphi_a = \exp(i \mathfrak{k}_a \mathfrak{r}) \tag{97.1}$$

dargestellt, die auf ein Teilchen pro Volumeneinheit normiert sei. Der Endzustand sei

$$\varphi_b = \exp(i \mathfrak{k}_b \mathfrak{r}). \tag{97.2}$$

Nach § 77 wird die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit aus dem Zustand φ_a in den Zustand φ_b (der Impuls soll dabei im Raumwinkel $d\Omega$ liegen) in erster Näherung durch die Formel

$$dP_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_b | V | \varphi_a \rangle|^2 \, d\varrho \tag{97.3}$$

gegeben, wobei

$$d\varrho = \frac{\mu^2 v_b \, d\Omega}{(2\pi\hbar)^3} \tag{97.4}$$

die Zahl der Endzustände pro Volumeneinheit mit der Impulsrichtung im Raumwinkel $d\Omega$ ist; v_b ist die Relativgeschwindigkeit der Teilchen im Endzustand.

Wir dividieren die Übergangswahrscheinlichkeit (97.3) pro Zeiteinheit durch die Stromdichte der einfallenden Teilchen, die zahlenmäßig gleich der Relativgeschwindigkeit v_a ist, und erhalten unter Beachtung von (97.4) den Querschnitt für die Streuung in den Raumwinkel $d\Omega$

$$d\sigma = \frac{dP_{ba}}{v_a} = \frac{\mu^2 v_b}{(2\pi\hbar^2)^2 v_a} |\langle \varphi_b | V | \varphi_a \rangle|^2 \, d\Omega. \tag{97.5}$$

Für elastische Streuung ist $v_b = v_a$, und (97.5) geht in (95.14a) der ersten Bornschen Näherung über.

Mit Hilfe der expliziten Gestalt der Wellenfunktionen kann man das Übergangsmatrixelement in die Form

$$\langle \varphi_b | V | \varphi_a \rangle = \int V(\mathfrak{r}) \exp[i(\mathfrak{k}_a - \mathfrak{k}_b)\mathfrak{r}] \, d^3\mathfrak{r} \equiv V(\mathfrak{k}_b - \mathfrak{k}_a), \tag{97.6}$$

bringen, wenn $\Delta \mathfrak{p} = \hbar(\mathfrak{k}_b - \mathfrak{k}_a)$ der bei der Streuung übertragene Impuls ist. Das Matrixelement, das den Streuquerschnitt bestimmt, ist also die Fourier-Transformierte des Potentials in bezug auf die Impulsübertragung. Bei elastischer Streuung sind

$$|\mathfrak{k}_b| = |\mathfrak{k}_a| = k \quad \text{und} \quad |\mathfrak{k}_b - \mathfrak{k}_a| = 2k \sin\frac{\theta}{2} \tag{97.7}$$

mit dem Streuwinkel θ. Die Wahrscheinlichkeit der Streuung in den Winkel θ ist also mit der Wahrscheinlichkeit für die Impulsübertragung $\Delta p = 2\hbar k \sin\frac{\theta}{2}$ verknüpft.

Für ein kugelsymmetrisches Potential kann man in (97.6) über die Winkel integrieren

$$V(\mathfrak{k}_b - \mathfrak{k}_a) = \frac{4\pi}{|\mathfrak{k}_b - \mathfrak{k}_a|} \int\limits_0^\infty V(r)\, r \sin(|\mathfrak{k}_b - \mathfrak{k}_a| r)\, \mathrm{d}r. \tag{97.8}$$

In diesem Falle hängt die Fourier-Transformierte des Potentials nur vom Betrag der Impulsübertragung ab, und der Streuquerschnitt der elastischen Streuung ist

$$\mathrm{d}\sigma = \frac{\mu^2}{(2\pi\hbar^2)^2} \left| V\left(2k \sin\frac{\theta}{2}\right)\right|^2 \mathrm{d}\Omega. \tag{97.8a}$$

Ist $V(r)$ eine gerade Funktion von r, so kann man (97.8) in der folgenden Form schreiben:

$$V(\mathfrak{k}_b - \mathfrak{k}_a) = \frac{2\pi}{\mathrm{i}|\mathfrak{k}_b - \mathfrak{k}_a|} \int\limits_{-\infty}^{\infty} V(r)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}r|\mathfrak{k}_b - \mathfrak{k}_a|}\, r\, \mathrm{d}r. \tag{97.8b}$$

Wir wollen den differentiellen Querschnitt der elastischen Streuung für einige sehr einfache Potentiale berechnen:

a) Abgeschirmtes Coulomb-Feld $V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right)$. Diesen Ausdruck setzen wir in (97.8) ein und finden

$$V(|\mathfrak{k}_b - \mathfrak{k}_a|) = \frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{|\mathfrak{k}_b - \mathfrak{k}_a|^2 + \frac{1}{r_0^2}}.$$

Unter Benutzung von (97.7) verwenden wir diesen Ausdruck in (97.8a) und erhalten für den differentiellen Streuquerschnitt

$$\mathrm{d}\sigma = \left\{ \frac{2\mu Z_1 Z_2 e^2}{4p^2 \sin^2\frac{\theta}{2} + \frac{\hbar^2}{r_0^2}} \right\}^2 \mathrm{d}\Omega. \tag{97.9}$$

Für $r_0 \to \infty$ ist keine Abschirmung wirksam, und (97.9) geht in die bekannte *Rutherfordsche Formel*

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \left[\frac{\mu Z_1 Z_2 e^2}{2p^2 \sin^2\frac{\theta}{2}} \right]^2 = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2\mu v^2 \sin^2\frac{\theta}{2}} \right)^2 \tag{97.9a}$$

über, wenn v die Relativgeschwindigkeit ist.

Aus dem Vergleich von (97.9a) mit (97.9) entnehmen wir, daß sich die Abschirmung des Coulomb-Feldes bei der elastischen Streuung für alle Winkel

$\theta > \theta_0$ nicht auswirkt; θ_0 ergibt sich aus der Beziehung $2pr_0 \sin\frac{\theta_0}{2} = \hbar^2$. Für $\theta < \theta_0$ ändert sich der Streuquerschnitt langsam und nähert sich einem endlichen Maximum bei $\theta = 0$.

b) Gauß-Potential $V(r) = V_0 \exp\left(-\frac{r^2}{2r_0^2}\right)$. Dieses Potential ist eine gerade Funktion, und wir können die Formel (97.8b) anwenden. Es ergibt sich

$$V(|\mathfrak{k}_b - \mathfrak{k}_a|) = (2\pi)^{3/2}\, r_0^3 V_0 \exp\left\{-\frac{1}{2}(\mathfrak{k}_b - \mathfrak{k}_a)^2 r_0^2\right\},$$

und der differentielle Streuquerschnitt ist

$$d\sigma = \frac{2\pi\mu^2 r_0^6 V_0^2}{\hbar^4} \exp\left\{-4k^2 r_0^2 \sin^2\frac{\theta}{2}\right\} d\Omega. \tag{97.10}$$

Der effektive Streuquerschnitt der elastischen Streuung nimmt also mit wachsendem Streuwinkel monoton ab.

c) Kugelsymmetrischer rechteckiger Potentialtopf $V(r) = -V_0$ für $r \leqq r_0$ und $V(r) = 0$ für $r > r_0$. Auch in diesem Falle ist das Potential eine gerade Funktion von r. Mit Formel (97.8b) finden wir

$$V(\mathfrak{k}_b - \mathfrak{k}_a) = \frac{4\pi V_0}{|\mathfrak{k}_b - \mathfrak{k}_a|^2}\left\{r_0 \cos(|\mathfrak{k}_b - \mathfrak{k}_a| r_0) - \frac{\sin(|\mathfrak{k}_b - \mathfrak{k}_a| r_0)}{|\mathfrak{k}_b - \mathfrak{k}_a|}\right\}. \tag{97.11}$$

Durch Einsetzen von (97.11) in (97.8a) ergibt sich der differentielle Streuquerschnitt. Der effektive Streuquerschnitt der elastischen Streuung an einem kugelsymmetrischen rechteckigen Potentialtopf hat folgende interessante Besonderheit: Für große Energien der Relativbewegung oszilliert der Streuquerschnitt, wenn sich der Streuwinkel ändert.

Für kleine Energien, d. h. unter der Bedingung $\xi = kr_0 \ll 1$, kann man den Streuquerschnitt nach dem kleinen Parameter ξ entwickeln. Für alle drei oben behandelten Beispiele hängt dann der Querschnitt der elastischen Streuung bis zur Ordnung ξ^2 nicht vom Streuwinkel ab. Diese Eigenschaft haben alle Potentiale mit endlicher Reichweite r_0. Aus diesem Grunde kann man diese Potentiale anhand der elastischen Streuung langsamer Teilchen nicht voneinander unterscheiden.

Bei der Behandlung der Streuung als Übergang aus dem Anfangszustand in den Endzustand infolge der Störung $V(r)$ haben wir Anfangs- und Endzustand durch die ebenen Wellen (97.1) und (97.2) beschrieben. Ebene Wellen sind aber streng genommen zur exakten Beschreibung eines Streuprozesses als Übergang ungeeignet, weil sie immer unendlich ausgedehnt sind und daher immer im Wirkungsbereich der Kräfte „anwesend“ sind. Bei der strengen Beschreibung eines Streuprozesses muß man den Anfangszustand durch ein Wellenpaket darstellen, da der Strom der einfallenden Teilchen im Raum lokalisiert ist und nur eine gewisse Zeit lang auf den Wirkungsbereich der Kräfte einfällt. Die Streuwellen dürfen erst dann auftreten, wenn die einfallende Welle den Wirkungsbereich der Kräfte erreicht hat. Wird der Anfangszustand durch ein Wellenpaket beschrieben, dann wird der Impuls der einfallenden Welle durch die Unschärferelation $\triangle p \sim \hbar/R$ bestimmt; R ist die lineare Ausdehnung des Paketes. Immer wenn mit gut kollimierten und

genügend monochromatischen Teilchenströmen experimentiert wird, sind die Ausdehnungen der Wellenpakete bedeutend größer als die Ausdehnungen der atomaren Systeme ($R \gg r_0$). Die Impulsunschärfe im Wellenpaket wird daher immer klein gegenüber der Impulsänderung infolge der Streuung sein. Dadurch wird die Verwendung der einfacheren ebenen Wellen statt der Wellenpakete gerechtfertigt.

§ 98. Die Methode der Partialwellen in der Streutheorie

Ist das Potential, an dem die Streuung erfolgt, kugelsymmetrisch, dann ist der Drehimpuls ein Integral der Bewegung. Zustände mit verschiedenen Drehimpulsen nehmen, mit anderen Worten, unabhängig an der Streuung teil. Man wird daher die einfallende Welle zweckmäßig als Überlagerung von Partialwellen mit verschiedenen Drehimpulsen darstellen.

Wir legen die z-Achse in die Richtung des Impulses der einfallenden Welle und haben

$$\varphi_a(r) = e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, i^l j_l(kr)\, P_l(\cos\theta), \tag{98.1}$$

wenn $j_l(kr)$ die in § 35 definierten sphärischen Bessel-Funktionen sind. In großen Entfernungen vom Zentrum wird die sphärische Bessel-Funktion durch den einfachen Ausdruck

$$j_l(kr) \approx \frac{\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)}{kr} \quad \text{für} \quad kr \gg l$$

angenähert, und man kann folgenden asymptotischen Ausdruck für (98.1) verwenden

$$\varphi_a(r) \approx (kr)^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, i^l P_l(\cos\theta)\, \varrho_l(r), \tag{98.2}$$

mit

$$\varrho_l(r) = \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) = \frac{i}{2}\left\{e^{-i\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)} - e^{i\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)}\right\}. \tag{98.3}$$

Der erste Summand in der geschweiften Klammer stellt einlaufende und der zweite Summand vom Zentrum auslaufende Kugelwellen dar.

Jede Partialwelle in (98.1) besteht also in großen Entfernungen vom Zentrum aus einer Überlagerung einer vom Zentrum ausgehenden und einer ins Zentrum einlaufenden Kugelwelle.

Die Lösung der Gleichung (95.1) für die Streuung eines Teilchens an einem kugelsymmetrischen Potentialfeld $V(r)$ mit endlicher Reichweite kann ebenfalls als Überlagerung von Partialwellen angesetzt werden. Wir setzen

$$\psi(r) = (kr)^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, i^l R_l(r)\, P_l(\cos\theta). \tag{98.4}$$

Weiter gehen wir in (95.1) zu Kugelkoordinaten über, benutzen (98.4) und erhalten die Gleichung

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2\right) R_l(r) = \frac{2\mu\, V(r)}{\hbar^2} R_l(r), \tag{98.5}$$

der die Radialfunktion $R_l(r)$ genügen muß. Die Wellenfunktion (98.4) muß bei $r = 0$ endlich sein, folglich muß die Funktion $R_l(r)$ die Randbedingung

$$R_l(0) = 0 \tag{98.6}$$

erfüllen. Ändert sich das Potential $V(r)$ für $r \to 0$ nicht schneller als $1/r$, dann wird für $r \to 0$ aus (98.5) die Gleichung

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) R_l = 0.$$

Aus dieser Relation folgt unter der Bedingung (98.6) $R_l(r) \sim r^{l+1}$ für $r \to 0$.

Uns interessieren Lösungen von (98.5), die in großen Entfernungen vom Zentrum eine Überlagerung aus dem Radialanteil (98.3) der Partialwelle zur Quantenzahl l in der einlaufenden Welle und den vom Zentrum ausgehenden Streuwellen sind. Die Wechselwirkung des einlaufenden Teilchenstroms mit dem Streufeld ändert nur die Amplitude der vom Zentrum ausgehenden Wellen in (98.3). Die asymptotische Gestalt der Radialfunktion $R_l(r)$ in der Gleichung (98.5) kann daher als

$$R_l(r) = \frac{\mathrm{i}}{2}\left\{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\left(kr-\frac{l\pi}{2}\right)} - \mathbf{S}_l \mathrm{e}^{\,\mathrm{i}\left(kr-\frac{l\pi}{2}\right)}\right\} =$$

$$= \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) + \frac{\mathrm{i}}{2}(-i)^l(1-\mathbf{S}_l)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr} \quad \text{für } kr \gg l \tag{98.7}$$

angesetzt werden. Der Koeffizient $\mathbf{S}_l$, der in (98.7) die Änderung der vom Zentrum ausgehenden Wellen bestimmt, hängt nur von der Energie der Relativbewegung ab und wird als *Diagonalelement der Streumatrix* zum Bahndrehimpuls l bezeichnet.

Einsetzen von (98.7) in (98.4) liefert unter Verwendung von (98.2) die asymptotische Gestalt der Wellenfunktion

$$\psi(r) \approx \varphi_a(r) + A(\theta)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}, \quad kr \gg l,$$

wobei die Streuamplitude $A(\theta)$ durch die Matrixelemente der Streumatrix ausgedrückt wird:

$$A(\theta) = \frac{\mathrm{i}}{2k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(1-\mathbf{S}_l)\,P_l(\cos\theta). \tag{98.8}$$

Die Matrixelemente der Streumatrix $\mathbf{S}_l$ bestimmen die Streuamplitude eindeutig. Sie sind komplexe Zahlen. Für eine elastische Streuung können die Matrixelemente der Streumatrix über die Beziehung

$$\mathbf{S}_l = \exp(2\mathrm{i}\delta_l) \quad \text{oder} \quad \mathbf{S}_l - 1 = 2\mathrm{i}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_l}\sin\delta_l \tag{98.9}$$

durch die reellen *Phasenverschiebungen (Streuphasen)* δ_l dargestellt werden. Da die Exponentialfunktion eine periodische Funktion ist, legen die Beziehungen (98.9) die Phasenverschiebungen nicht eindeutig fest. Fordert man, daß die Phasenverschiebungen beim Verschwinden der Wechselwirkung V gegen Null streben, dann müssen die Phasenverschiebungen entweder im Intervall $(0, \pi)$ oder in $\left(-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right)$ liegen. Im folgenden werden wir das Intervall $\left(-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right)$ verwenden.

Für die Vorwärtsstreuung ($\theta = 0$) sind die Legendreschen Polynome gleich 1. Aus (98.8) ergibt sich deshalb der einfache Zusammenhang zwischen der Streuamplitude der Vorwärtsstreuung $A(0)$ und den Elementen der Streumatrix

$$A(0) = \frac{\mathrm{i}}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(1-\mathbf{S}_l). \tag{98.10}$$

Mit Hilfe von (98.8) und (98.9) kann man den differentiellen Streuquerschnitt der elastischen Streuung (95.12) in den Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega$ durch die Phasenverschiebungen ausdrücken:

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = |A(\theta)|^2 =$$

$$= k^{-2} \sum_{l,l'} (2l+1)\,(2l'+1)\; P_l(\cos\theta)\; P_{l'}(\cos\theta) \sin\delta_l \sin\delta_{l'}, \cos(\delta_l - \delta_{l'}). \tag{98.11}$$

Diesen Ausdruck integrieren wir über alle Winkel und erhalten unter Verwendung von

$$\int P_l(\cos\theta)\; P_{l'}(\cos\theta)\; \mathrm{d}\Omega = \frac{4\pi}{2l+1}\,\delta_{ll'}$$

den totalen Querschnitt der elastischen Streuung:

$$\sigma = 4\pi k^{-2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2\delta_l. \tag{98.12}$$

Der totale Streuquerschnitt kann also als Summe der partiellen Streuquerschnitte σ_l mit bestimmten l-Werten dargestellt werden

$$\sigma = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l,$$

mit

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\sin^2\delta_l = \frac{\pi}{k^2}(2l+1)|1 - \mathbf{S}_l|^2. \tag{98.13}$$

Den Faktor $(2l + 1)$ in (98.13) kann man als das statistische Gewicht der l-ten Partialwelle ansehen, d. h. als die Zahl der Zustände mit verschiedenen Quantenzahlen m.

Aus (98.13) ergibt sich der größtmögliche Wert des Streuquerschnittes zu

$$(\sigma_l)_{\max} = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1). \tag{98.14}$$

Unter Benutzung von (98.9) folgt aus (98.8) für den Imaginärteil der Streuamplitude der Vorwärtsstreuung

$$\operatorname{Im} A(0) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l .$$

Diesen Ausdruck vergleichen wir mit (98.12) und sehen, daß der totale Querschnitt der elastischen Streuung über die einfache Beziehung

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} \operatorname{Im} A(0) \tag{98.15}$$

mit dem Imaginärteil der Streuamplitude der Vorwärtsstreuung zusammenhängt; die Beziehung (98.15) ist das *optische Theorem.*

Die Methode der Partialwellen wird besonders dann vorteilhaft angewandt, wenn die durch die potentielle Energie $V(r)$ beschriebenen Wechselwirkungskräfte eine kleine Reichweite d haben (solche Kräfte sind zum Beispiel die Kernkräfte, die Kräfte zwischen neutralen Atomen u. a.). In diesen Fällen werden nur die Partialwellen mit kleinen l an der Streuung von Teilchen mit niedrigen Energien beteiligt sein. Davon kann man sich schnell anhand einfacher qualitativer Überlegungen überzeugen. In einer Entfernung $r > d$ wirken auf ein Teilchen mit der Quantenzahl l nur die abstoßenden Zentrifugalkräfte mit der potentiellen Energie $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$. Die Teilchen werden sich danach in der Hauptsache in Entfernungen r bewegen, die durch die Ungleichung

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \leqq \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = E \tag{98.16}$$

bestimmt werden; E ist die Energie der Relativbewegung. (98.16) ergibt, daß man den Abstand $r_{0l} = \frac{\sqrt{l(l+1)}}{k}$ den Abstand der größten Annäherung nennen kann. Für $r < r_{0l}$ ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Teilchen exponentiell klein. Ist die Reichweite d kleiner als r_{0l}, dann gelangen die entsprechenden Partialwellen fast gar nicht in den Wirkungsbereich von $V(r)$, und sie sind an der Streuung unbeteiligt. Die Partialwellen mit einer Quantenzahl l, die der Ungleichung

$$kd < \sqrt{l(l+1)} \tag{98.17}$$

genügt, werden praktisch nicht gestreut.

Um die Abhängigkeit der Streuphasen δ_l von der Quantenzahl l genauer zu bestimmen, betrachten wir neben (98.5), die wir in der Form

$$\frac{d^2 R_l}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(r)\right] R_l = 0, \quad R_l(0) = 0$$

schreiben, noch die Gleichung

$$\frac{d^2 g_l}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] g_l = 0, \quad g_l(0) = 0$$

für das freie Feld. Die erste Gleichung multiplizieren wir mit g_l, die zweite mit R_l, subtrahieren die entstandene zweite Gleichung von der ersten, integrieren von 0 bis ϱ und bekommen

$$\left[g_l \frac{dR_l}{dr} - R_l \frac{dg_l}{dr}\right]_{r=\varrho} = \frac{2\mu}{\hbar^2} \int_0^\varrho V(r)\, R_l(r)\, g_l(r)\, dr. \tag{98.18}$$

Aus § 35 ist uns die Lösung der Gleichung für die Funktion g_l bekannt:

$$g_l(r) = krj_l(kr) \tag{98.19}$$

mit der sphärischen Bessel-Funktion $j(kr)$. Für genügend große ϱ kann man für g_l den asymptotischen Ausdruck

$$g_l(r) = \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right), \quad kr \gg l$$

verwenden und die asymptotische Lösung der Funktion $R_l(r)$ in der Gestalt

$$R_l(r) = \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right) \tag{98.20}$$

ansetzen. Mit diesen asymptotischen Ausdrücken geht man in die linke Seite von (98.18) ein und erhält eine Gleichung zur Bestimmung der Streuphase δ_l, wenn die dem asymptotischen Ausdruck (98.20) entsprechende Lösung für R_l bekannt ist:

$$k \sin \delta_l = -\frac{2\mu}{\hbar^2} \int_0^\varrho V(r)\, R_l(r)\, g_l(r)\, dr. \tag{98.21}$$

Die erhaltene Gleichung gilt exakt. Zur näherungsweisen Abschätzung der Streuphasen kann man in (98.21) statt $R_l(r)$ die Funktion $g_l(r)$ einsetzen; dann ergibt sich

$$k \sin \delta_l \approx -\frac{2\mu k^2}{\hbar^2} \int_0^\varrho V(r)\, r^2 j_l^2(kr)\, dr, \tag{98.22}$$

d sei die Reichweite des Potentials, $kd \ll 1$. Für die sphärische Bessel-Funktion kann dann der asymptotische Ausdruck

$$j_l(kr) \approx \frac{(kr)^l}{1 \cdot 3 \cdot 5 \ldots (2l+1)}$$

benutzt werden. Aus (98.22) finden wir nun

$$\sin \delta_l \approx -\frac{2\mu\,(kd)^{2l+1}}{\hbar^2\,[1 \cdot 3 \cdot 5 \ldots (2l+1)]^2} \int_0^d V(r) \left(\frac{r}{d}\right)^{2l+1} r dr. \tag{98.23}$$

Die Phasenverschiebungen sind gemäß (98.23) ungerade Funktionen von k. Mit wachsendem l nehmen die Phasenverschiebungen für $kd \ll 1$ rasch ab, zum Beispiel

$$\frac{\delta_1}{\delta_0} \approx \frac{(kd)^2}{9}, \quad \frac{\delta_2}{\delta_0} \approx \frac{(kd)^4}{225}, \quad \frac{\delta_3}{\delta_0} \approx \frac{(kd)^6}{11025}.$$

Trifft die Bedingung $kd \ll 1$ zu, dann spricht man (für die zugehörige Energie der Relativbewegung) von der Streuung langsamer Teilchen. Aus (98.17) und (98.23) folgt: *Beim Stoß langsamer Teilchen nehmen nur die s-Wellen* ($l = 0$) *an der Streuung teil*, d. h., nur die Phasenverschiebung δ_0 ist von Null verschieden.

Für die Streuung von s-Wellen hat man (98.5) für $l = 0$ zu lösen, d. h. die Gleichung

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + k^2\right) R_0(r) = 2\mu\, V(r)\, \hbar^{-2}\, R_0(r). \tag{98.24}$$

Zur Bestimmung der Streuphase δ_0 muß man die Lösung von (98.24) für große r in die Gestalt

$$R_0(r) = e^{i\delta_0} \sin(kr + \delta_0) \tag{98.25}$$

bringen, die sich aus (98.7) für $S_0 = \exp(2i\delta_0)$ ergibt. Mit der Lösung von (98.24) werden wir uns im nächsten Paragraphen befassen.

Wie oben gezeigt worden ist, sind an der Streuung von Teilchen niedriger Energie nur die s-Wellen ($l = 0$) beteiligt, und der differentielle Streuquerschnitt ist unabhängig vom Streuwinkel:

$$d\sigma_0 = \frac{\sigma_0}{4\pi}\, d\Omega = \frac{\sin^2 \delta_0}{k^2}\, d\Omega. \tag{98.26}$$

Sind an einer Streuung Wellen mit verschiedenen l-Werten beteiligt, so wird der differentielle Streuquerschnitt nach (98.11) durch die Interferenz der Wellen mit verschiedenen l bestimmt. Falls an der Streuung die Wellen mit $l = 0$ und $l = 1$ beteiligt sind, ist zum Beispiel

$$d\sigma = \frac{1}{k^2}\left[\sin^2 \delta_0 + 6 \sin \delta_0 \sin \delta_1 \cos(\delta_0 - \delta_1) \cos \theta + 9 \sin^2 \delta_1 \cos^2 \theta\right] d\Omega. \tag{98.27}$$

Die Interferenz der s- und p-Wellen verletzt demnach die Symmetrie der Vor- und Rückwärtsstreuung in bezug auf den Winkel 90°, die bei Streuung der s- oder p-Wellen allein vorhanden wäre.

Die Streuung sei durch eine kleine Zahl von Null verschiedener Streuphasen charakterisiert. Durch Bestimmung des differentiellen Streuquerschnittes als Funktion des Winkels θ kann man aus (98.11) die Streuphasen berechnen. Diese Verarbeitung der experimentellen Daten wird als *Phasenanalyse der Streuquerschnitte* bezeichnet.

Die Aufgabe der Streutheorie ist, die Phasenverschiebungen oder die Streuamplitude aus der gegebenen potentiellen Energie der Wechselwirkung $V(r)$ zu berechnen. In einigen Fällen (zum Beispiel in der Kernphysik) hat man das umgekehrte Problem zu lösen: das Potential aus den gemessenen Streuphasen zu bestimmen. Je mehr Streuphasen bekannt sind, desto mehr Kenntnis kann man über $V(r)$ gewinnen.

§ 99*. Elastische Streuung langsamer Teilchen

Wie im vorigen Paragraphen gezeigt worden ist, wird die Streuung langsamer Teilchen ($kd \ll 1$) durch die Gleichung

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + k^2\right) R_0(r) = 2\mu\, V(r) \hbar^{-2} R_0(r) \tag{99.1}$$

mit der Randbedingung

$$R_0(0) = 0 \tag{99.2}$$

für $r = 0$ und der asymptotischen Gestalt

$$R_0(r) = C \sin(kr + \delta_0) \tag{99.3}$$

für große r bestimmt. Bevor wir die allgemeine Lösung dieser Gleichung behandeln, sehen wir uns einige einfache Fälle an.

a) Streuung an einem kugelsymmetrischen rechteckigen Potentialtopf

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & \text{für} \quad r \leqq d, \\ 0 & \text{für} \quad r > d; \end{cases}$$

es handelt sich um anziehende Kräfte. Die Lösung (99.3) erfüllt die Gleichung (99.1) für alle $r \geqq d$. Im Potentialtopf lautet die Gleichung (99.1)

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + K^2\right) R_{01}(r) = 0, \quad R_{01}(0) = 0, \tag{99.4}$$

mit

$$K^2 = k^2 + K_0^2, \quad K_0^2 = \frac{2\mu V_0}{\hbar^2}. \tag{99.4a}$$

Die Gleichungen (99.4) werden von der Wellenfunktion

$$R_{01}(r) = C_1 \sin Kr \tag{99.5}$$

befriedigt. Da uns nur die Phasenverschiebung interessiert, brauchen wir nicht die Wellenfunktionen und deren erste Ableitungen für $r = d$ einander gleichzusetzen, sondern nur die logarithmischen Ableitungen $1/R\, \mathrm{d}R/\mathrm{d}r$ der Funktionen (99.3) und (99.5). Das ergibt

$$k \operatorname{ctg}(kd + \delta_0) = K \operatorname{ctg}(Kd). \tag{99.6}$$

Mit der Bezeichnung

$$K \operatorname{ctg}(Kd) \equiv D^{-1} \tag{99.7}$$

für die logarithmische Ableitung der Wellenfunktion des inneren Bereiches für $r = d$ folgt aus (99.6)

$$\operatorname{tg} \delta_0 = \frac{kD - \operatorname{tg}(kd)}{1 + kD \operatorname{tg}(kd)}, \tag{99.8}$$

oder

$$\delta_0 = \operatorname{arc\,tg}(kD) - kd. \tag{99.8a}$$

Die durch (99.8) gegebene Streuphase δ_0 ist eine mehrdeutige Funktion; uns interessieren nur die Hauptwerte im Intervall $-\frac{\pi}{2} \leqq \delta_0 \leqq \frac{\pi}{2}$.

Für kleine Energien der Relativbewegung ist $\operatorname{tg} kd \approx kd + (kd)^3/3 + \cdots$, daher vereinfacht sich (99.8) zu

$$\operatorname{tg} \delta_0 \approx \frac{k\left[D - d - \frac{(kd)^3}{3k}\right]}{1 + k^2 Dd}.$$

Sind die Ungleichungen $kd \ll 1$ und $k^2 Dd \ll 1$ erfüllt, dann vereinfacht sich der Ausdruck für $\operatorname{tg} \delta_0$ noch weiter

$$\operatorname{tg} \delta_0 \approx k(D-d) = kd\left(\frac{\operatorname{tg}(Kd)}{Kd} - 1\right). \tag{99.9}$$

In diesem Falle ist der totale Streuquerschnitt

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_0 \approx 4\pi\,(D-d)^2 = 4\pi d^2 \left(1 - \frac{\operatorname{tg}(Kd)}{Kd}\right)^2. \tag{99.10}$$

Für kleine Energien und tiefe Potentialtöpfe ist die Näherungsgleichung

$$K^2 = k^2 + K_0^2 \approx K_0^2. \tag{99.11}$$

erfüllt. Der effektive Streuquerschnitt der elastischen Streuung an einem tiefen kugelsymmetrischen rechteckigen Potentialtopf wird daher für kleine Energien der Relativbewegung durch die Formel

$$\sigma_0 = 4\pi d^2 \left(1 - \frac{\operatorname{tg}(K_0 d)}{K_0 d}\right)^2 \tag{99.12}$$

gegeben.

Gilt die Gleichung

$$\operatorname{tg}(Kd) = Kd, \tag{99.13}$$

dann sind nach (99.9) und (99.10) die Streuphase und der effektive Streuquerschnitt Null. Bei gewissen Tiefen und Abmessungen des Potentialtopfes werden die s-Wellen nicht gestreut, für deren Energie die Gleichung (99.13) erfüllt ist. Diese Erscheinung heißt *Ramsauer-Effekt.* Ramsauer hat 1921 festgestellt, daß der effektive Querschnitt für die Streuung von Elektronen an Edelgasatomen (Ar, Kr, Xe) für Elektronenenergien $\sim 0{,}7$ eV besonders klein ist. Die klassische Theorie konnte diese Besonderheit der Streuung nicht erklären. Die Quantentheorie hat eine einfache Erklärung für den Ramsauer-Effekt. Das Feld der Edelgasatome nimmt mit der Entfernung bedeutend schneller ab als das Feld irgendeines anderen Atoms. In erster Näherung kann dieses Feld deshalb durch einen kugelsymmetrischen rechteckigen Potentialtopf ersetzt werden, und (99.10) genügt zur genäherten Berechnung des Streuquerschnittes für langsame Elektronen. Ist die Energie der Elektronen $\sim 0{,}7$ eV, dann wird die Gleichung (99.13) genähert erfüllt, und es ist $\sigma \approx 0$.

Gilt (99.13) nicht und ist $Kd \neq (2n+1)\,\pi/2$ $(n = 0, 1, \ldots)$, so strebt die Streuphase δ_0 für $k \to 0$ gegen Null, und der effektive Querschnitt (99.10) geht gegen einen endlichen Grenzwert. Das Vorzeichen der Streuphase δ_0 wird für kleine Energien durch das Vorzeichen der Differenz

$$\xi = \operatorname{tg}(Kd) - Kd$$

bestimmt. Für $Kd < \pi/2$ ist diese Differenz und damit auch δ_0 positiv; für $Kd \to \pi/2$ strebt der Streuquerschnitt σ gegen unendlich. Dieser Umstand widerspricht der Formel (98.14) für den maximal möglichen partiellen Streuquerschnitt nicht, weil für $k \to 0\,(\sigma_0)_{\max} \to \infty$ geht. Für $\pi/2 < K_0 d < \pi$ wird das Vorzeichen von ξ (und von δ_0) negativ.

Bei der Streuung langsamer Teilchen an einem Potentialtopf, der die Bedingung (99.11) erfüllt und für den $K_0 d = (2n + 1)\,\pi/2$ ist, erreicht der Streuquerschnitt seinen größten Wert, einen Resonanzwert. Nach (36.11) (§ 36) ist in einem kugelsymmetrischen rechteckigen Potentialtopf ein s-Niveau mit der Energie Null vorhanden, wenn die Gleichung $\operatorname{ctg} K_0 d = 0$ gilt. Der Streuquerschnitt für langsame Teilchen erreicht gerade dann seinen größten Wert, wenn in dem kugelsymmetrischen Potentialtopf ein s-Niveau mit der Energie $E = 0$ vorhanden ist. Für $K_0 d = \pi/2$ gibt es in dem Potentialtopf nur ein s-Niveau mit der Energie $E = 0$; für $K_0 d = \frac{3}{2}\pi$ hat der Potentialtopf zwei s-Niveaus, von denen eines die Energie $E = 0$ hat; für $K_0 d = \frac{5}{2}\pi$ gibt es drei s-Niveaus usw.

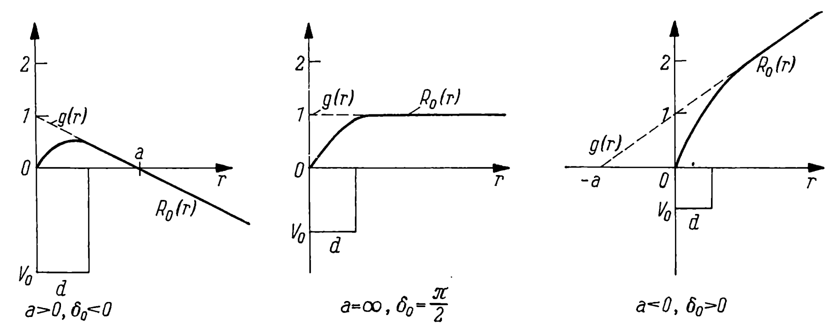


Abb. 17. Streulänge für verschiedene Parameter des Wechselwirkungspotentials

Extrapoliert man die Wellenfunktion (99.3) für kleine r und normiert man sie auf 1 für $r = 0$, dann ergibt sich die Funktion

$$g(r) = \cos kr + \operatorname{ctg} \delta_0 \sin kr .$$

Für kleine Energien und kleine r, so daß die Ungleichung $kr \ll 1$ gilt, wird aus dieser Funktion

$$g(r) = 1 - \frac{r}{a}, \tag{99.14}$$

wobei die Größe

$$a = -(k \operatorname{ctg} \delta_0)^{-1} \tag{99.15}$$

die *Streulänge* ist. Als Streulänge kann man nach (99.14) den Abstand r bezeichnen, für den die Funktion $g(r)$, die Extrapolation der Lösung (99.3) für kleine r, gleich Null wird. Für einen flachen Potentialtopf, $K_0 d < \pi/2$ (und es gebe keine s-Niveaus im Potentialtopf), ist die Streuphase δ_0 positiv und die Streulänge a negativ (Abb. 17). Für $K_0 d = \pi/2$ tritt im Potentialtopf das erste s-Niveau mit der Energie $E = 0$ auf. In diesem Falle ist $\delta_0 = \pi/2$, und die Streulänge ist $a = \pm\infty$. Für $\pi/2 < K_0 d < \pi$ ist die Streuphase negativ, und die Streulänge ist positiv.

Die Formel (99.12) gibt die Streuphasen in der Näherung an, daß (99.11) erfüllt ist. Für einen nicht sehr tiefen Potentialtopf muß man zur Berechnung der Energieabhängigkeit der Streuphase δ_0 den Ausdruck (99.9) verwenden. In diesem

Falle wird der maximale Streuquerschnitt, der zu $\delta_0 = \pi/2$ gehört, aus der Bedingung

$$Kd = \left[k^2 + \frac{2\mu V_0}{\hbar}\right]^{1/2} d = (2n+1)\frac{\pi}{2} \tag{99.16}$$

bestimmt. Diejenigen Energien der Relativbewegung, deren zugehörige k-Werte die Bedingung (99.16) erfüllen, bezeichnet man als *virtuelle Energieniveaus.*

Erinnern wir uns an den Ausdruck (99.7) für die logarithmische Ableitung der Wellenfunktion auf der Fläche $r = d$, so sehen wir: Die Bedingung für das Maximum des partiellen Streuquerschnittes σ_0 läuft auf die Forderung hinaus, daß die logarithmische Ableitung (D^{-1}) verschwinden soll.

b) Streuung an einem kugelsymmetrischen Potentialberge

$$V(r) = \begin{cases} V_0 & \text{für} \quad r \leqq d\,, \\ 0 & \text{für} \quad r > d\,. \end{cases}$$

In diesem Falle lautet die Gleichung (99.1) für das Innere der Barriere

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + K^2\right) R_{01}(r) = 0, \quad R_{01}(0) = 0, \tag{99.17}$$

mit

$$K^2 = k^2 - K_0^2, \quad K_0^2 = 2\mu V_0 h^{-2}. \tag{99.18}$$

Die Lösung außerhalb der Barriere hat die Gestalt (99.3). Innerhalb der Barriere ist

$$\left.\begin{array}{ll} R_{01} = C_1 \sin Kr & \text{für} \quad k \geqq K_0\,, \\ R_{01} = C \ \mathrm{sh}\ Qr & \text{für} \quad k \leqq K_0\,, \end{array}\right\} \tag{99.19}$$

mit $Q = \sqrt{K_0^2 - k^2}$. Für kleine Energien ist $Q \approx K_0$. Durch Gleichsetzen der logarithmischen Ableitungen der Funktionen (99.3) und (99.19) erhalten wir daher (für $kd \ll 1$)

$$\delta_0 = \mathrm{arctg}\,(kD) - kd, \tag{99.20}$$

mit

$$D = \frac{\mathrm{th}\,(Qd)}{Q} \approx \frac{\mathrm{th}\,(K_0 d)}{K_0}. \tag{99.21}$$

Auf Grund von $\mathrm{th}\,(K_0\mathrm{d}) \leqq 1$ folgt aus (99.20), daß die Streuphase δ_0 für $k \to 0$ immer gegen Null strebt.

Im Grenzfall einer unendlich hohen Barriere (undurchdringliche Kugel) sind $D \approx 0$ und die Streuphase $\delta_0 = -kd$. Dieses Resultat ergibt sich auch direkt aus der Bedingung, daß die asymptotische Funktion (99.3) auf der Kugeloberfläche $r = d$ verschwinden soll (innerhalb einer unendlich hohen Barriere ist die Funktion gleich Null).

Der integrale Querschnitt der s-Streuung strebt für $k \to 0$ gegen den endlichen Grenzwert

$$\sigma_0 = \frac{4\pi}{k^2}\sin^2\delta_0 = 4\pi d^2\left(\frac{\mathrm{th}(K_0 d)}{K_0 d} - 1\right)^2. \tag{99.22}$$

Mit zunehmendem $K_0 d$ nähert sich der effektive Querschnitt (99.22) für langsame Teilchen monoton dem Grenzwert $\sigma_0 = 4\pi d^2$, der zur Streuung an einer undurch-

dringlichen Kugel gehört. Der Wert $\sigma_0 = 4\pi d^2$ ist viermal so groß wie der klassische Querschnitt für die Streuung an einer festen Kugel mit dem Radius d. Bei wachsender Energie der Relativbewegung kann der durch (99.20) gegebene Wert δ_0 für $kd > 1$ gleich $n\pi$ mit einer negativen ganzen Zahl n sein. In diesem Falle ist der partielle Querschnitt der s-Streuung gleich Null. Für $kd > 1$ sind aber an der Streuung auch Wellen mit $l \neq 0$ beteiligt, so daß der totale Streuquerschnitt nicht verschwindet.

c) Potentielle Energie beliebiger Form. Man löst die Gleichung (99.1) für eine beliebige potentielle Energie $V(r)$ zweckmäßig in der Impulsdarstellung. Wegen der Randbedingung (99.2) können in der Entwicklung von $R_0(r)$ nur Sinusterme auftreten, also

$$R_0(r) = \int_0^\infty R(q) \sin(qr)\, dq. \tag{99.23}$$

(99.23) wird in (99.1) eingesetzt. Unter Verwendung von

$$\int_0^\infty \sin qr \sin q'r\, dr = \frac{\pi}{2}\, \delta(q - q')$$

erhalten wir die Gleichung für die s-Streuung in der Impulsdarstellung

$$(q^2 - k^2)\, R(q) = \int_0^\infty V(q, q')\, R(q')\, dq', \tag{99.24}$$

mit

$$V(q, q') = \frac{-4\mu}{\hbar^2 \pi} \int_0^\infty V(r) \sin qr \sin q'r\, dr. \tag{99.25}$$

(99.24) kann durch die Integralgleichung

$$R(q) = A\,\delta(q - k) + (q^2 - k^2)^{-1} \int_0^\infty V(q, q')\, R(q')\, dq' \tag{99.26}$$

ersetzt werden. Der Summand $A\,\delta(q - k)$ ist die Lösung der Gleichung für die freie Bewegung $(q^2 - k^2)\,\delta(q - k) = 0$ und gehört zur einfallenden Welle mit der Energie $\hbar^2 k^2/2\mu$ der Relativbewegung. Uns interessieren Lösungen von (99.26), die in der Ortsdarstellung das asymptotische Verhalten (99.3) haben:

$$R_0(r) = C \sin(kr + \delta_0) = C \cos\delta_0 (\sin kr + \operatorname{tg}\delta_0 \cos kr). \tag{99.27}$$

Um eine solche Lösung zu finden, transformieren wir (99.26) in die Ortsdarstellung und bekommen

$$R(r) = A \sin kr + \int_0^\infty \frac{B(q)}{q^2 - k^2} \sin qr\, dq \tag{99.28}$$

mit

$$B(q) = \int V(q, q')\, R(q')\, dq'. \tag{99.29}$$

B ist eine reguläre Funktion von q.

Die Konstante A und die Vorschrift für die Umgehung des Pols $q = k$ bei der Berechnung des Integrals (99.28) ergeben sich aus der Bedingung, daß die Funktion (99.28) für $r \to \infty$ in (99.27) übergehen soll. Die Streuwelle in (99.27) ist eine stehende Welle und keine vom Zentrum auslaufende Welle wie in (98.7). Man hat das Integral (99.28) im Sinne des Hauptwertes zu berechnen, damit die Funktion (99.28) das asymptotische Verhalten (99.27) hat. Zur Berechnung des singulären Teils im Integral (99.28) nehmen wir die Umformung

$$(q^2 - k^2)^{-1} = \frac{1}{2q}\left(\frac{1}{q-k} + \frac{1}{q+k}\right)$$

vor. Der zweite Summand in diesem Ausdruck ist regulär, daher ist sein Beitrag zum Integral für $r \to \infty$ gleich Null; aus demselben Grunde kann man die untere Integrationsgrenze nach $-\infty$ verlegen. Demnach ist

$$\int \frac{B(q) \sin qr}{q^2 - k^2} \, \mathrm{d}q \approx \frac{B(k)}{2k} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin qr}{q-k} \, \mathrm{d}q \quad \text{für} \quad r \to \infty .$$

Wir setzen $q - k = x$ und bezeichnen den Hauptwert des Integrals mit dem Symbol $\mathscr{P}$. Für hinreichend große r haben wir dann

$$\mathscr{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin qr}{q-k} \, \mathrm{d}q = \sin (kr) \, \mathscr{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\cos xr}{x} \, \mathrm{d}x + \cos (kr) \, \mathscr{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin xr}{x} \, \mathrm{d}x .$$

Unter Beachtung von

$$\mathscr{P} \int \frac{\sin xr}{x} \, \mathrm{d}x = \pi, \quad \mathscr{P} \int \frac{\cos xr}{x} \, \mathrm{d}x = 0$$

finden wir endgültig

$$R(r) = \mathrm{A} \sin kr + \frac{\pi B(k)}{2k} \cos kr. \quad (r \to \infty).$$

Der Vergleich des erhaltenen Ausdrucks mit (99.27) zeigt

$$A = C \cos \delta_0, \quad \frac{\pi B(k)}{2k} = C \sin \delta_0,$$

oder

$$\operatorname{tg} \delta_0 = \frac{\pi B(k)}{2kA} = \frac{\pi}{2kA} \int V(k, q') \, R(q') \, \mathrm{d}q' . \tag{99.30}$$

Ist die Lösung der Integralgleichung (99.26) bekannt, so kann man durch Einsetzen derselben in (99.30) die Streuphase δ_0 berechnen. Speziell in Bornscher Näherung hat man in (99.30) $R(q) = A\,\delta(q - k)$ einzusetzen, und es ergibt sich unter Verwendung von (99.25)

$$(\operatorname{tg} \delta_0)^B = \frac{\pi V(k, k)}{2k} = -\frac{2\mu}{k\hbar^2} \int_0^{\infty} V(r) \sin^2 (kr) \, \mathrm{d}r .$$

Die Schwierigkeiten bei der Lösung der Integralgleichung (99.26) und manchmal auch die unzureichende Kenntnis der potentiellen Energie $V(r)$ der Wechselwirkung erschweren die Benutzung der Formel (99.30) zur Berechnung der Streuphase δ_0. Im Zusammenhang damit greift man zu indirekten Methoden, mit denen man die Streuphase δ_0 durch einige, dem Experiment direkt zu entnehmende Größen ausdrückt. Wir führen zum Beispiel die Bezeichnung

$$f(k) = \left[\frac{1}{R_0}\frac{\mathrm{d}R_0}{\mathrm{d}r}\right]_{r=d} = k \operatorname{ctg}(kd + \delta_0) \tag{99.31}$$

für die logarithmische Ableitung des Radialanteils der Wellenfunktion (99.27) außerhalb des Wirkungsbereichs der Kräfte ein. Die Streuphase der s-Streuung wird dann unmittelbar durch $f(k)$ ausgedrückt:

$$\delta_0 = \operatorname{arctg}\left[\frac{k}{f(k)}\right] - kd, \quad kd \gg 1. \tag{99.32}$$

Für einen rechteckigen Potentialtopf ist $f(k) = D^{-1}$, und diese Formel wird zu (99.8a). Im allgemeinen Fall benötigt man für die Rechnung die Kenntnis der Wellenfunktion im Wirkungsbereich der Kräfte.

Aus (99.32) ist folgendes unmittelbar abzulesen: Verschwindet die logarithmische Ableitung $f(k)$ für ein bestimmtes k_0, dann ist die Streuphase $|\delta_0| = \pi/2$, und der Querschnitt der s-Streuung erreicht seinen größten Wert

$$\sigma_0 = \frac{4\pi}{k_0^2}\sin^2\delta_0 = \frac{4\pi}{k_0^2}.$$

Die zu $k = k_0$ gehörige Energie $E_0 = \hbar^2 k_0^2/2\mu$, für die die logarithmische Ableitung verschwindet, wird in diesem Zusammenhang als *Resonanzenergie* bezeichnet, und man sagt, der Potentialtopf habe ein *virtuelles Energieniveau* E_0. Für einen rechteckigen Potentialtopf bedeutet das Verschwinden der logarithmischen Ableitung die Gültigkeit von (99.16).

Zur Berechnung der logarithmischen Ableitung $f(k)$ muß man die Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + V(r) - E\right) R_0(r) = 0 \tag{99.33}$$

für den s-Zustand im Wirkungsbereich der Kräfte ($r \leqq d$) kennen. Die Energie E sei $E \ll |\overline{V(r)}|$, und im Potentialtopf $V(r)$ sei ein diskretes s-Niveau mit der negativen Energie $-\varepsilon$ vorhanden, $\varepsilon \ll |\overline{V(r)}|$. $R_0(r)$ wird unter diesen Voraussetzungen (für $r \leqq d$) nur wenig von der Lösung von

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + V(r) + \varepsilon\right] R'(r) = 0 \tag{99.34}$$

abweichen. Für $r \geqq d$ geht (99.34) in

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + \varepsilon\right] R''(r) = 0$$

über. Die Lösung dieser Gleichung für einen gebundenen Zustand ist

$$R''(r) = A \exp\left(-\frac{r}{\hbar}\sqrt{2\mu\varepsilon}\right).$$

Für $r = d$ muß also

$$\left[\frac{1}{R'}\frac{\mathrm{d}R'}{\mathrm{d}r}\right]_{r=d} = \left[\frac{1}{R''}\frac{\mathrm{d}R''}{\mathrm{d}r}\right]_{r=d} = -\frac{\sqrt{2\mu\varepsilon}}{\hbar}$$

gelten. Wegen $R' \approx R_0$ für $r \leqq d$ kann man

$$f(k) \approx -\frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu\varepsilon} \tag{99.35}$$

setzen. Sind ε und E bedeutend kleiner als $|\overline{V}|$, dann kann man also die logarithmische Ableitung durch die Energie des gebundenen s-Zustandes ausdrücken. Wir gehen mit (99.35) in (99.34) ein und bekommen

$$\sigma_0 = 4\pi\left[k^2 + \frac{2\mu\varepsilon}{\hbar^2}\right]^{-1} = \frac{2\pi\hbar^2}{\mu(E+\varepsilon)}. \tag{99.36}$$

Der effektive Streuquerschnitt (99.36) nimmt seinen Maximalwert für die Energie $E = 0$ der Relativbewegung an. Dieses Maximum ist um so größer, je kleiner ε ist; für $\varepsilon = 0$ tritt eine „echte“ Resonanz auf.

Die Formel (99.36) beschreibt die Energieabhängigkeit des Streuquerschnittes (bis 5 MeV) für die Streuung von Neutronen an Protonen mit parallelen Spins relativ gut. In diesem Falle entspricht $\varepsilon \approx 2{,}23$ MeV der Bindungsenergie von Neutron und Proton im Deuteron, $\mu = M/2$ mit der Nukleonenmasse M. Der maximale Streuquerschnitt ist dabei

$$(\sigma_0)_{\max} = \frac{4\pi\hbar^2}{M\varepsilon} \approx 3\cdot 10^{-24}\ \mathrm{cm}^2.$$

Aus der Definition der Streulänge (99.15) und (99.31) folgt, daß die logarithmische Ableitung gleich der reziproken Streulänge mit dem entgegengesetzten Vorzeichen ist, wenn die Näherung $d = 0$ verwendet wird (Reichweite der Kräfte gleich Null). In dieser Näherung besteht zwischen Streulänge, logarithmischer Ableitung und Streuphase die Beziehung

$$-\frac{1}{a} = k \operatorname{ctg} \delta_0 = f(k). \tag{99.37}$$

Mit Hilfe dieser Beziehung und mit (99.35) kann man die Streulänge a_t für die Streuung von Neutronen an Protonen im Triplettzustand (parallele Spins) ausrechnen

$$a_t = \frac{\hbar}{\sqrt{2\mu\varepsilon}} \approx 5\cdot 10^{-13}\ \mathrm{cm}.$$

Für die Streuung von Neutronen an Protonen im Zustand mit antiparallelen Spins (Singulettstreuung) ist die Streulänge negativ: $a_s = -2{,}4\cdot 10^{-12}$ cm. Im

Singulettzustand bilden Neutron und Proton kein gebundenes System. In diesem Falle gehört die Energie $\varepsilon_s = \hbar^2/2\mu a_s^2 \approx 40$ keV zu einem virtuellen Energieniveau des Systems (die Streulänge ist bedeutend größer als die Reichweite der Kernkräfte von $\sim 10^{-13}$ cm, wenn auch nicht unendlich), und der Streuquerschnitt wird durch die Formel

$$\sigma_{0s} = 4\pi \left(k^2 + \frac{1}{a_s^2}\right)^{-1} = \frac{2\pi\hbar^2}{\mu(E + \varepsilon_s)} \tag{99.38}$$

gegeben. Da die Streulänge in die Formel (99.38) quadratisch eingeht, kann durch Untersuchung der elastischen Streuung von Neutronen an Protonen im Singulettzustand (genau wie im Triplettzustand) das Vorzeichen der Streulänge nicht entschieden werden.

Andere Beispiele für die Verwendung der logarithmischen Ableitung zur Bestimmung von Streuquerschnitten werden wir in § 109 behandeln.

§ 100*. Elastische Streuung am Coulomb-Feld

In den vorangegangenen Paragraphen haben wir die elastische Streuung an Potentialen $V(r)$ behandelt, die nur in einem gewissen Volumen von Null verschieden waren (für $r \leqq d$). Wegen der endlichen Reichweite der Kräfte hatte die Radialfunktion für die s-Streuung die asymptotische Gestalt (99.3) mit konstanter Streuphase δ_0. In manchen Fällen nimmt das Potential zwar ab, aber doch nicht so schnell, daß man von einer endlichen Reichweite der Kräfte sprechen könnte. Ein Beispiel für eine solche Wechselwirkung ist die Coulomb-Wechselwirkung mit der Energie $V(r) = \pm \dfrac{Ze^2}{r}$.

In großen Entfernungen vom Zentrum ist das Potential $V(r)$ klein und ändert sich stetig. Zur Berechnung des asymptotischen Verhaltens der Wellenfunktion für große r kann man daher die Wellenfunktion der quasiklassischen Näherung (24.7a) verwenden (mit $\alpha = 0$, damit $R_0(0) = 0$ ist):

$$R_0(r) = \frac{A}{\sqrt{p}} \sin\left\{\frac{1}{\hbar}\int\limits_0^r \sqrt{2\mu[E - V(r)]}\, \mathrm{d}r\right\}, \quad \frac{2\mu E}{\hbar^2} = k^2. \tag{100.1}$$

Es kann immer ein solcher Wert $r = \varrho$ gewählt werden, daß $E \gg V(\varrho)$ ist, deshalb haben wir

$$\frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu\,[E - V(r)]} \approx k - \frac{\mu V(r)}{\hbar^2 k} \quad \text{für} \quad r \geqq \varrho.$$

Wir zerlegen den Integrationsbereich in (100.1) in die beiden Teile von 0 bis ϱ und von ϱ bis r und bekommen

$$R_0(r) = \frac{A}{\sqrt{p}} \sin(kr + \delta_0),$$

mit

$$\delta_0 = -k\varrho + \frac{1}{\hbar}\int\limits_0^{\varrho} \sqrt{2\mu\,[E - V(r)]}\,\mathrm{d}r + \frac{\mu}{\hbar^2 k}\int\limits_{\varrho}^{r} V(r)\,\mathrm{d}r. \tag{100.2}$$

Ist für große r

$$V(r) = \frac{B}{r^{n+1}}$$

mit $n > 0$, dann ist

$$\lim_{r\to\infty}\int\limits_{\varrho}^{r} V(r)\,\mathrm{d}r = \frac{B}{n\varrho^n}.$$

Die Streuphase δ_0 strebt also für $r \to \infty$ gegen einen endlichen Grenzwert. Für $V(r) = B/r$ wie im Coulomb-Feld ist

$$\int\limits_{\varrho}^{r} V(r)\,\mathrm{d}r = B\ln\frac{r}{\varrho}. \tag{100.3}$$

Die Sreuphase δ_0 wächst demnach mit zunehmendem r wie $\ln r$. Dieses Ergebnis trifft auch für die Streuphasen mit $l \neq 0$ zu. Für $l \neq 0$ muß man in (100.2) $V(r)$ durch die effektive potentielle Energie $W(r) = V(r) + \dfrac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r}$ ersetzen und über den klassisch erlaubten Bereich $r \geqq r_l$ integrieren (r_l wird aus der Bedingung $E - W(r_l) = 0$ bestimmt).

Da die Streuphasen δ_l für $r \to \infty$ zu $\ln r$ proportional sind, ist die Methode der Partialwellen (§ 98) zur Berechnung der Streuung am Coulomb-Feld ungeeignet (man muß alle l mitnehmen). In diesem Falle kann man relativ einfach eine exakte Lösung des Problems erhalten, ohne Partialwellen einzuführen. Am einfachsten wird das Problem in parabolischen Koordinaten ξ, η, φ gelöst (s. § 21).

Die z-Achse soll die Richtung des Wellenzahlvektors der einfallenden Welle haben. Wegen der Zylindersymmetrie des Problems wird die Wellenfunktion ψ nur von den Veränderlichen ξ und η abhängen, $\xi = r - z$ und $\eta = r + z$. Mit dem Laplace-Operator (21.7) und $r = \dfrac{1}{2}(\xi + \eta)$ erhalten wir als Schrödinger-Gleichung für die Streuung am Feld $\pm\dfrac{Z_1 Z_2 e^2}{r}$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{4}{\xi+\eta}\right)\left[\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\xi\frac{\partial\psi}{\partial\xi}\right) + \frac{\partial}{\partial\eta}\left(\eta\frac{\partial\psi}{\partial\eta}\right)\right] \pm \frac{2Z_1 Z_2 e^2\psi}{\xi+\eta} = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}\psi. \tag{100.4}$$

Die Lösung von (100.4), die der Summe einer ebenen Welle und einer auslaufenden Kugelwelle entspricht, kann man in der Form

$$\psi^{\dagger}(\xi, \eta) = \exp\left(\mathrm{i}k\frac{\eta - \xi}{2}\right)\Phi(\xi) \tag{100.5}$$

ansetzen. Einsetzen von (100.5) in (100.4) ergibt für die Funktion $\Phi(\xi)$ die Gleichung

$$\xi \frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\xi^2} + (1 - \mathrm{i}k\xi)\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}\xi} - \lambda k \Phi = 0 \tag{100.6}$$

mit

$$\lambda = \pm \frac{Z_1 Z_2 e^2 \mu}{\hbar^2 k} = \pm \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\hbar v}, \tag{100.7}$$

wenn v die Relativgeschwindigkeit ist.

(100.6) ist die Gleichung für eine konfluente hypergeometrische Funktion vom Argument $\mathrm{i}k\xi$ (s. Anhang D), folglich ist

$$\Phi(\xi) = C\mathrm{F}(-\mathrm{i}\lambda, 1, \mathrm{i}k\xi) \tag{100.8}$$

mit einem Normierungsfaktor C. Mit Hilfe der asymptotischen Darstellung der konfluenten hypergeometrischen Funktion

$$\mathrm{F}(\alpha, \beta, z) = \frac{\Gamma(\beta)\,(-z)^{-\alpha}}{\Gamma(\beta-\alpha)}\left[1 - \frac{\alpha(\alpha-\beta+1)}{z}\right] + \frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\alpha)}\mathrm{e}^z z^{\alpha-\beta}$$
$$\text{für } z \gg 1$$

kann man $\Phi(\xi)$ in die Gestalt

$$\Phi(\xi) = \frac{C(-\mathrm{i}k\xi)^{\mathrm{i}\lambda}}{\Gamma(1+\mathrm{i}\lambda)}\left[1 - \frac{\lambda^2}{\mathrm{i}k\xi}\right] + \frac{C\mathrm{e}^{\mathrm{i}k\xi}(\mathrm{i}k\xi)^{-\mathrm{i}\lambda}}{\mathrm{i}k\xi\,\Gamma(-\mathrm{i}\lambda)} =$$
$$= C\mathrm{e}^{\frac{\pi\lambda}{2}}\left\{\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\lambda\ln k\xi}}{\Gamma(1+\mathrm{i}\lambda)}\left[1 - \frac{\lambda^2}{\mathrm{i}k\xi}\right] - \frac{\mathrm{i}\lambda\mathrm{e}^{\mathrm{i}k\xi - \mathrm{i}\lambda\ln k\xi}}{\mathrm{i}k\xi\,\Gamma(1-\mathrm{i}\lambda)}\right\}$$

bringen; dabei haben wir

$$(-\mathrm{i}k\xi)^{\mathrm{i}\lambda} = \exp\left(\frac{\pi\lambda}{2} + \mathrm{i}\lambda\ln k\xi\right)$$

benutzt. In (100.5) verwenden wir die asymptotische Darstellung für $\Phi(\xi)$; wir gehen ferner zu Kugelkoordinaten $\eta - \xi = 2z$, $\eta + \xi = 2r$ über. So bekommen wir die folgende asymptotische Darstellung für die vollständige Funktion:

$$\psi^{\dagger}(r, \theta) = \frac{C\mathrm{e}^{\frac{\pi\lambda}{2}}}{\Gamma(1+\mathrm{i}\lambda)}\left\{\left[1 - \frac{\lambda^2}{2\mathrm{i}kr\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}\right]\exp\left[\mathrm{i}kz + \mathrm{i}\lambda\ln k(r-z)\right]\right.$$
$$\left. \frac{A(\theta)}{r}\exp\left[\mathrm{i}kr - \mathrm{i}\lambda\ln 2kr\right]\right\} \tag{100.9}$$

mit der Streuamplitude

$$A(\theta) = \frac{\lambda\Gamma(1+\mathrm{i}\lambda)\exp\left[-2\,\mathrm{i}\lambda\ln\left(\sin\frac{\theta}{2}\right)\right]}{2k\Gamma(1-\mathrm{i}\lambda)\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}. \tag{100.10}$$

Der erste Summand in (100.9) ist die einfallende Welle exp (ikz), verzerrt durch den Faktor

$$\left[1 - \frac{\lambda^2}{2ik\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}\right] \exp\left[i\lambda \ln k(r-z)\right].$$

Dieser Faktor stammt von der Wirkung des Coulomb-Feldes in großen Entfernungen vom Zentrum. Die Stromdichte dieser Welle ist

$$\mathfrak{j} = \frac{\hbar}{2\mu i}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) = \frac{\hbar\mathfrak{k}\, C^2}{\mu}\left|\frac{e^{\frac{\pi\lambda}{2}}}{\Gamma(1+i\lambda)}\right|^2 \tag{100.11}$$

(für $r \to \infty$), da die Korrekturen zur Stromdichte infolge der Verzerrung der ebenen Welle proportional zu $1/r$ sind. Der zweite Summand in (100.9) entspricht einer auslaufenden Kugelwelle, die ebenfalls einen zusätzlichen logarithmischen Term in der Phase enthält. Der Teilchenstrom in den Raumwinkel $d\Omega$ ist

$$r^2 j_r\, d\Omega = \frac{\hbar k C^2}{\mu}\left|\frac{\exp\left(\frac{\pi\lambda}{2}\right)}{\Gamma(1+i\lambda)}\right|^2 |A(\theta)|^2\, d\Omega$$

und demnach

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |A(\theta)|^2 = \frac{\lambda^2}{4k^2\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} = \left(\frac{Z_1Z_2e^2}{2\mu v^2}\right)^2\left(\sin\frac{\theta}{2}\right)^{-4}. \tag{100.12}$$

Diese Formel stimmt mit der klassischen Rutherfordschen Formel und mit der Formel (97.9a) überein, die in erster Bornscher Näherung hergeleitet worden ist. Diese zufällige Übereinstimmung ist nur für das Coulomb-Feld vorhanden.

Nach (100.5) und (100.8) kann die vollständige Wellenfunktion im Coulomb-Feld mit dem asymptotischen Verhalten (100.9), d. h. die Lösung mit einer auslaufenden Kugelwelle, in der Form

$$\psi^{(+)} = C e^{ikr}\, F(-i\lambda, 1, ik\xi) \tag{100.13}$$

mit $\xi = r - z = 2r\sin^2(\theta/2)$ geschrieben werden. Normiert man $\psi^{(+)}$ auf die Stromdichte 1 in großen Entfernungen vom Zentrum, dann hat man gemäß (100.11)

$$C = \left(\frac{\mu}{\hbar k}\right)^{1/2}\Gamma(1+i\lambda)\, e^{-\frac{\pi\lambda}{2}} \tag{100.14}$$

zu setzen. Aus der asymptotischen Darstellung der hypergeometrischen Funktion für kleine Argumente $F(\alpha, \beta, z) = 1 + \frac{\alpha z}{\beta} + \cdots$ kann man das Betragsquadrat der Wellenfunktion (100.13) im Koordinatenursprung berechnen:

$$|\psi^{(+)}(0)|^2 = |C|^2 = \frac{\mu}{\hbar k}|\Gamma(1+i\lambda)|^2\, e^{-\pi\lambda}.$$

Mit Hilfe der bekannten Eigenschaften der Γ-Funktion

$$\Gamma(1+x) = x\Gamma(x), \quad \Gamma(\mathrm{i}x)\,\Gamma(1-\mathrm{i}x) = \frac{\pi}{\operatorname{sh}(\pi x)},$$

erhalten wir ferner

$$|\Gamma(1+\mathrm{i}\lambda)|^2 = |\lambda\Gamma(\mathrm{i}\lambda)\,\Gamma(1-\mathrm{i}\lambda)| = \frac{2\pi|\lambda|e^{\lambda\pi}}{e^{2\lambda\pi}-1}.$$

Es ist also

$$|\psi^{(+)}(0)|^2 = |C|^2 = \frac{2|\lambda|\pi}{v|e^{2\lambda\pi}-1|}. \tag{100.15}$$

Besonders interessant ist der Grenzwert von (100.15) für kleine Relativgeschwindigkeiten der stoßenden Teilchen. Aus (100.7) folgt $|\lambda| \gg 1$ für kleine v, deshalb ist

$$|\psi^{(+)}(0)|^2 = \begin{cases} \dfrac{2\pi Z_1 Z_2 e^2}{\hbar v^2} & \text{für Anziehung,} \\[2ex] \dfrac{2\pi Z_1 Z_2 e^2}{\hbar v^2}\, e^{-\frac{2\pi Z_1 Z_2 e^2}{\hbar v}} & \text{für Abstoßung.} \end{cases} \tag{100.16}$$

Für kleine Relativgeschwindigkeiten ist nach (100.16) die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Teilchen mit dem gleichen Ladungsvorzeichen bei kleinen r exponentiell klein. Dieser Sachverhalt ist bei Kernreaktionen mit geladenen Teilchen sehr wesentlich.

Die Gleichung (100.4) hat außer der Lösung $\psi^{(+)}$ (100.13), die im Unendlichen die Summe einer ebenen und einer auslaufenden Kugelwelle ist, noch die Lösung $\psi^{(-)}$, die asymptotisch die Summe einer ebenen und einer einlaufenden Kugelwelle darstellt. Die Funktion $\psi^{(-)}$ kann formal aus $\psi^{(+)}$ gewonnen werden. Dazu muß man von $\psi^{(+)}$ zur konjugiert komplexen Funktion übergehen und in dem entstandenen Ausdruck z durch $-z$ ersetzen. Es ist folglich

$$\psi^{(-)} = C e^{\mathrm{i}kz}\, \mathbf{F}(\mathrm{i}\lambda, 1, -\mathrm{i}k\eta) \tag{100.17}$$

mit $\eta = r + z$. Wie man sich leicht überzeugt, ergibt sich die Lösung (100.17) aus (100.4) durch die Substitution

$$\psi^{(-)}(\xi, \eta) = \exp\left(-\mathrm{i}k\frac{\xi-\eta}{2}\right)\Phi(\eta).$$

§ 101. Austauscheffekte bei der elastischen Streuung gleichartiger Teilchen ohne Spin

Bisher haben wir uns mit Stößen ungleicher Teilchen ohne Spin befaßt. Jetzt wollen wir die elastische Streuung gleichartiger Teilchen ohne Spin behandeln. Solche Teilchen sind zum Beispiel α-Teilchen, die Kerne von C^{12}, O^{16}, die Edelgasatome u. a. Bei der elastischen Streuung dieser Teilchen bleibt deren innerer Zustand unverändert, daher wird der Zustand jedes Teilchens allein durch die Ortsangabe festgelegt.

Wie wir aus § 86 wissen, kann ein System aus zwei Teilchen ohne Spin nur durch Funktionen beschrieben werden, die bei Vertauschung der Teilchen symmetrisch sind. Diese Symmetrieeigenschaft der Wellenfunktion muß bei der Streuung gleichartiger Teilchen berücksichtigt werden. Die Identität der Teilchen ergibt in der Streutheorie neue Effekte, die sogenannten *Austauscheffekte.*

Im Massenmittelpunktsystem wird die Relativbewegung zweier Teilchen durch den Ortsvektor $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2$ beschrieben, wenn $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_2$ die Ortsvektoren der einzelnen Teilchen sind. Im Anfangszustand erfolge die Relativbewegung der Teilchen parallel zur z-Achse. Ohne Beachtung der Identität der Teilchen ist dann die Wellenfunktion des Systems für große r

$$\psi(\mathfrak{r}) = \mathrm{e}^{ikz} + \frac{A(\theta)}{r} \mathrm{e}^{ikr}. \tag{101.1}$$

Für ein System aus zwei gleichartigen Teilchen ohne Spin ist die Funktion (101.1) zu symmetrisieren. Bei einer Vertauschung der beiden Teilchen ändert der Vektor $\mathfrak{r}$ sein Vorzeichen. In Kugelkoordinaten bleibt r unverändert, und der Winkel θ geht in $\pi - \theta$ über. Die symmetrische Wellenfunktion wird also

$$\psi_s(\mathfrak{r}) = N\left(\mathrm{e}^{ikz} + \mathrm{e}^{-ikz} + \frac{A(\theta) + A(\pi - \theta)}{r} \mathrm{e}^{ikr}\right), \tag{101.2}$$

wobei N aus der Normierungsvorschrift für die Wellenfunktion zu bestimmen ist. Die ersten beiden Summanden in (101.2) beschreiben die anfängliche Bewegung der beiden Teilchen im Schwerpunktsystem: Ein Teilchen bewegt sich in positiver z-Richtung, das andere entgegengesetzt dazu. Für $N = 1$ ist die Funktion (101.2) so normiert, daß die Stromdichte für jedes stoßende Teilchen betragsmäßig $v = \hbar k/\mu$ ist, d. h. gleich der Relativgeschwindigkeit (μ ist die reduzierte Masse). Der zweite Summand in (101.2) entspricht der gestreuten Welle. Bei Streuung in die Winkel θ und $\pi - \theta$ sind in der Richtung OB gestreute Teilchen vorhanden, wie aus Abb. 18 zu entnehmen ist. Die Zahl der pro Sekunde in den Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega$ in die Richtung θ gestreuten Teilchen ist deshalb

$$j_r r^2 \,\mathrm{d}\Omega = \frac{\hbar k}{\mu} |A(\theta) + A(\pi - \theta)|^2 \,\mathrm{d}\Omega.$$

Der effektive Querschnitt der elastischen Streuung, durch die ein Teilchen in den Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega$ abgelenkt wird, ist folglich

$$\mathrm{d}\sigma = |A(\theta) + A(\pi - \theta)|^2 \,\mathrm{d}\Omega. \tag{101.3}$$

Würde man die Symmetrie der Wellenfunktion außer Acht lassen, dann wäre der effektive Streuquerschnitt für die Ablenkung eines Teilchens in den Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega$ einfach gleich der Summe der Streuquerschnitte für die Winkel θ und $\pi - \theta$:

$$\mathrm{d}\sigma' = \{\, |A(\theta)|^2 + |A(\pi - \theta)|^2\} \,\mathrm{d}\Omega. \tag{101.4}$$

Die Differenz zwischen den Streuquerschnitten (101.3) und (101.4) wird vom Austauscheffekt verursacht, d. h. von der Korrelation zwischen den Teilchen infolge der Symmetrie des Zustandes bei Vertauschungen der Teilchen.

Wir wenden das erhaltene Ergebnis auf die Coulomb-Streuung an (zum Beispiel auf die Streuung eines α-Teilchens an einem α-Teilchen). Mit Hilfe der Streuamplitude (100.10) für die Coulomb-Streuung erhalten wir

$$d\sigma = \left(\frac{Z^2e^2}{2\mu v^2}\right)^2 \left\{ \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} + \frac{1}{\cos^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} + \frac{2\cos\left[\lambda \ln \operatorname{tg}^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right]}{\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)} \right\} \tag{101.5}$$

mit $\lambda = Z^2e^2/\hbar v$. Diese Formel ist zuerst von Mott angegeben worden. Man bezeichnet daher die elastische Streuung gleichartiger Teilchen ohne Spin infolge der Coulomb-Wechselwirkung als *Mott-Streuung*. Der letzte Summand (in (101.5))

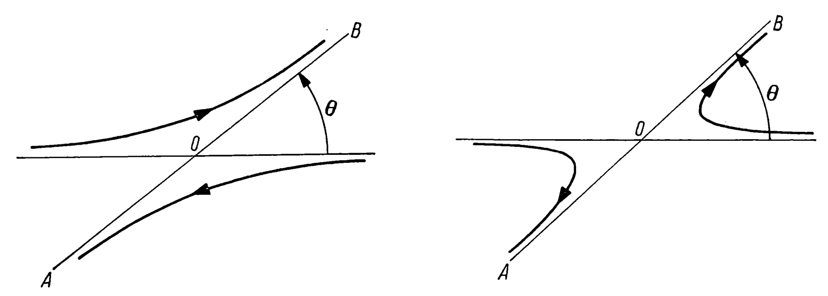


Abb. 18. Die beiden möglichen Streuungen gleichartiger Teilchen, wenn die gestreuten Teilchen in die Richtungen OA und OB fliegen

stammt vom Austauscheffekt. Dieser Summand ist für $\theta = 90°$ am größten (das entspricht dem Winkel 45° im Laborsystem). Bei diesem Winkel bewirken die Austauschterme eine Verdopplung des differentiellen Querschnitts gegenüber dem Streuquerschnitt ohne Berücksichtigung des Austauscheffektes. Der Austauscheffekt ist rein quantenmechanischer Natur. Für $\hbar \to 0$ geht $\lambda \to \infty$; der letzte Summand in (101.5) oszilliert dann schnell und ergibt, über einen sehr kleinen Winkelbereich gemittelt, Null, so daß der Austauscheffekt verschwindet. Für kleine Relativgeschwindigkeiten ist λ ebenfalls groß; bei der Mittelung des Querschnitts über einen gewissen Winkelbereich verschwinden daher die Austauschterme. Aus denselben Gründen braucht man die Austauscheffekte bei kleinen Streuwinkeln nicht zu berücksichtigen.

§ 102. Austauscheffekte beim elastischen Stoß gleichartiger Teilchen mit Spin

Haben die stoßenden Teilchen einen Spin, dann wird der Zustand des Systems durch eine Funktion von Ort und Spin beschrieben. Im allgemeinen Fall ist der Gesamtdrehimpuls des Systems ein Integral der Bewegung beim Stoß von Teilchen. Oft kann man die unwahrscheinliche Änderung der Orientierung des Spins bei einem Stoß vernachlässigen (s. § 110), und es sind der resultierende Spin und

der resultierende Bahndrehimpuls einzeln Integrale der Bewegung. In diesen Fällen kann die vollständige Wellenfunktion Φ des Zwei-Teilchensystems als Produkt der Ortsfunktion ψ und der Spinfunktion χ geschrieben werden. Im Schwerpunktsystem hängt die Ortsfunktion nur vom Vektor $\mathfrak{r}$ ab, der die relative Lage der beiden Teilchen angibt. Die Spinfunktion $\chi(s_1, s_2)$ ist von s_1 und s_2 abhängig, die die Orientierung der Spins der beiden Teilchen in bezug auf eine gewisse Richtung angeben. Wir wollen uns mit dem Stoß zweier gleichartiger Teilchen mit dem Spin 1/2 befassen (Elektronen, Protonen, einige Kerne). Der resultierende Spin des Systems ist entweder 0 oder 1. Im ersten Falle (Singulettzustand) muß die Ortsfunktion gegenüber einer Vertauschung der Teilchen symmetrisch sein (s. § 87). Die Ortsfunktion hat daher dieselbe Gestalt wie die Funktion (101.2), und der Streuquerschnitt wird

$$d\sigma_s = |A(\theta) + A(\pi - \theta)|^2 \, d\Omega \quad \text{für} \quad S = 0. \tag{102.1}$$

Für den Triplettzustand, $S = 1$, ist die Ortsfunktion antisymmetrisch, deshalb sind

$$\psi_t(\mathfrak{r}) = e^{ikz} - e^{-ikz} + \frac{A(\theta) - A(\pi - \theta)}{r} e^{ikr} \tag{102.2}$$

und der Streuquerschnitt

$$d\sigma_t = |A(\theta) - A(\pi - \theta)|^2 \, d\Omega \quad \text{für} \quad S = 1. \tag{102.3}$$

In dem Spezialfall, daß die Streuung allein von Coulomb-Kräften verursacht wird, wird der Streuquerschnitt im Singulettzustand durch (101.5) gegeben, und der Streuquerschnitt im Triplettzustand ist

$$d\sigma_t = \left(\frac{Z^2e^2}{2\mu v^2}\right)^2 \left\{ \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} + \frac{1}{\cos^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} - \frac{2\cos\left[\lambda \ln \operatorname{tg}^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right]}{\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)} \right\}. \tag{102.4}$$

Nach (102.4) ist der effektive Querschnitt der elastischen Streuung für $\theta = 90°$ (im Massenmittelpunktsystem) $d\sigma_t = 0$. Erfolgt die Streuung an Teilchen mit einer bestimmten Orientierung des Spins, dann werden unter dem Streuwinkel $\theta = 90°$ (im Laborsystem entspricht das dem Winkel $\theta_L = 45°$) nur Teilchen mit Spinrichtung entgegengesetzt zum Spin der Teilchen im Target beobachtet.

Normalerweise wird die Streuung von unpolarisierten Strahlen an unpolarisierten Targetts untersucht, es wird deshalb nur der Mittelwert des effektiven Streuquerschnitts gemessen. Im Singulettzustand gibt es eine Spinfunktion, im Triplettzustand drei, daher ist der Mittelwert des effektiven Streuquerschnittes (unter der Voraussetzung gleicher Wahrscheinlichkeit für jeden Spinzustand)

$$d\sigma = \frac{1}{4} d\sigma_s + \frac{3}{4} d\sigma_t =$$

$$= \left(\frac{Z^2e^2}{2\mu v^2}\right)^2 \left\{ \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} + \frac{1}{\cos^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} - \frac{\cos\left[\lambda \ln \operatorname{tg}^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right]}{\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)} \right\}, \tag{102.5}$$

mit

$$\lambda = \frac{Z^2 e^2}{2 \mu v^2}.$$

Williams [68] erhielt für die Streuung von Elektronen mit der Energie 20 keV in der Wilson-Kammer eine gute Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit der Formel (102.5).

Wir kommen jetzt zur Behandlung des allgemeinen Falles der Streuung gleichartiger Teilchen mit Spin s (in Einheiten $\hbar$). Die Symmetrie der Ortsfunktion für die Relativbewegung der Teilchen richtet sich nach der Symmetrie der Spinfunktion bei der Vertauschung der Spins der Teilchen. Zwei Teilchen mit Spin s haben $(2s+1)^2$ verschiedene Spinzustände, die sich im resultierenden Spin und dessen Projektionen voneinander unterscheiden. Die Regel für die Vektoraddition (§ 41) ergibt, daß der resultierende Spin S eines Systems aus zwei gleichartigen Teilchen die $(2s+1)$ verschiedenen Werte

$$S = 2s, \quad 2s-1, \quad 2s-2, \quad \ldots, \quad 0 \tag{102.6}$$

annimmt. Die Spinfunktion eines Teilchens sei φ_{sm}. Zu jedem Wert des resultierenden Spins gehört dann die Wellenfunktion

$$\chi_{SM}(1, 2) = \sum_{m_1 m_2} (s_1\, s_2\, m_1\, m_2 | SM)\; \varphi_{s_1 m_1}(1)\; \varphi_{s_2 m_2}(2). \tag{102.7}$$

Wegen der Symmetrieeigenschaften (41.18) der Clebsch-Gordan-Koeffizienten und wegen der Gleichung $s_1 = s_2 = s$ ändert sich die Spinfunktion $\chi_{SM}(1, 2)$ bei einer Vertauschung von Teilchen nach dem Gesetz

$$\chi_{SM}(1, 2) = (-1)^{2s-S}\, \chi_{SM}(2, 1). \tag{102.8}$$

Andererseits muß sich die vollständige Wellenfunktion Φ bei der Vertauschung zweier Teilchen entsprechend den Eigenschaften von Systemen identischer Teilchen (§ 87) nach der Vorschrift

$$\Phi_{SM}(1, 2) \equiv \psi_{SM}(1, 2)\, \chi_{SM}(1, 2) = (-1)^{2s}\, \Phi_{SM}(2, 1) \tag{102.9}$$

ändern, d. h., diese Funktion ist symmetrisch, wenn s eine gerade Zahl ist, und antisymmetrisch für ungerades s. Aus dem Vergleich von (102.8) mit (102.9) ergibt sich

$$\psi_{SM}(1, 2) = (-1)^S\, \psi_{SM}(2, 1). \tag{102.10}$$

Die Ortsfunktion eines Systems aus zwei gleichartigen Teilchen ist also für geradzahligen resultierenden Spin symmetrisch, und antisymmetrisch, wenn der resultierende Spin ungerade ist.

Aus diesem allgemeinen Theorem folgt: Für die Streuung zweier gleichartiger Teilchen wird der differentielle Streuquerschnitt durch die Formeln gegeben:

$$\mathrm{d}\sigma^{(+)} = |A(\theta) + A(\pi - \theta)|^2\, \mathrm{d}\Omega \quad \text{für geradzahliges } S, \tag{102.11}$$

$$\mathrm{d}\sigma^{(-)} = |A(\theta) - A(\pi - \theta)|^2\, \mathrm{d}\Omega \quad \text{für ungeradzahliges } S. \tag{102.12}$$

Bei der Streuung von Teilchen mit beliebiger Orientierung der Spins ist der resultierende Spin S nicht festgelegt. Falls alle möglichen Spinzustände gleich

wahrscheinlich sind, ist der effektive Streuquerschnitt

$$d\sigma = W(S_g)\, d\sigma^{(+)} + W(S_{ug})\, d\sigma^{(-)}, \tag{102.13}$$

wenn $W(S_g)$ und $W(S_{ug})$ die relativen Zahlen der Spinzustände zu geraden und zu ungeraden S sind. Aus (102.6) folgt

$$W(S_g) = \begin{cases} \dfrac{s+1}{2s+1} & \text{für ganzzahliges } s \\ \dfrac{s}{2s+1} & \text{für halbzahliges } s \end{cases} \tag{102.14a}$$

$$W(S_{ug}) = \begin{cases} \dfrac{s}{2s+1} & \text{für ganzzahliges } s \\ \dfrac{s+1}{2s+1} & \text{für halbzahliges } s \end{cases} \tag{102.14b}$$

Nach (102.11) und (102.12) ändert sich der differentielle Streuquerschnitt nicht, wenn man θ durch $\pi - \theta$ ersetzt. Die Symmetrie zum Streuwinkel $\theta = 90°$ im Schwerpunktsystem ist eine allgemeine Eigenschaft des differentiellen Streuquerschnitts bei der Streuung gleichartiger Teilchen.

§ 103*. Allgemeine Theorie der inelastischen Streuung

Bisher haben wir nur die elastische Streuung behandelt, bei der die inneren Zustände der stoßenden Teilchen unverändert bleiben. Bei der Behandlung inelastischer Stöße hat man die inneren Freiheitsgrade der stoßenden Teilchen zu beachten. Ein Teilchen mit der Masse μ soll an einem komplizierten System A gestreut werden, dessen innere Freiheitsgrade mit dem Buchstaben ξ bezeichnet werden sollen. Ist die Masse des Teilchens beträchtlich kleiner als die Masse des Systems A (Streuung eines Elektrons an einem Atom, Streuung eines Nukleons an einem Atomkern usw.), dann fällt der Koordinatenursprung des Schwerpunktsystems in den Schwerpunkt des Systems A. Ferner setzen wir voraus, daß das einfallende Teilchen nicht mit einem in A enthaltenen Teilchen identisch ist. Den Ort des einfallenden Teilchens bezeichnen wir mit $\mathfrak{r}$. Die Schrödinger-Gleichung für die Streuung ist

$$\left(E_a - \boldsymbol{H}(\xi) + \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\right)\Psi(\mathfrak{r}, \xi) = V(\mathfrak{r}, \xi)\,\Psi(\mathfrak{r}, \xi). \tag{103.1}$$

Darin sind E_a die Gesamtenergie, $\boldsymbol{H}(\xi)$ der Hamilton-Operator für das System A und $V(\mathfrak{r}, \xi)$ der Operator für die Wechselwirkung des Teilchens mit dem System A. $\varphi_b(\xi)$ und ε_b seien die Eigenfunktionen und die Eigenwerte des Operators $\boldsymbol{H}(\xi)$. Die Eigenwerte und die Eigenfunktionen des Operators

$$\boldsymbol{H}_a = \boldsymbol{H}(\xi) - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 \tag{103.2}$$

kann man dann in der Form

$$E_{b\mathfrak{q}} = \varepsilon_b + \frac{\hbar^2 q^2}{2\mu}, \tag{103.3}$$

$$\Phi_{b\mathfrak{q}} = \varphi_b(\xi) \exp(\mathrm{i}\,\mathfrak{q}\mathfrak{r}) \tag{103.4}$$

schreiben. Die Eigenfunktionen sind nach der Vorschrift

$$(2\pi)^{-3} \sum_b \int \varphi_b(\xi)\, \varphi_b^*(\xi') \exp\{\mathrm{i}\,\mathfrak{q}(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')\}\, \mathrm{d}^3\mathfrak{q} = \delta(\xi-\xi')\, \delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}') \tag{103.4a}$$

normiert. Der Anfangszustand („einfallende Welle“) werde durch die Funktion

$$\Phi_a \equiv \Phi_{0\mathfrak{k}_a} = \varphi_0(\xi) \exp(\mathrm{i}\,\mathfrak{k}_a\mathfrak{r}) \tag{103.5}$$

beschrieben, die zum Grundzustand des Systems A und der Relativbewegung von Teilchen und System A mit der Energie $\hbar^2 k_a^2/2\mu$ gehört; dabei ist $E_a = \varepsilon_0 + \hbar^2 k_a^2/2\mu$. Infolge der Streuung ist das System A in den Zustand φ_b übergegangen. Für den Endzustand haben wir die Funktion

$$\Phi_{b\mathfrak{k}_b} = \varphi_b(\xi) \exp(\mathrm{i}\,\mathfrak{k}_b\mathfrak{r})$$

zur Energie $E_b = \varepsilon_b + \hbar^2 k_b^2/2\mu$, wenn $\hbar^2 k_b^2/2\mu$ die Energie der Relativbewegung nach der Streuung ist. Nach dem Energiesatz muß bei einer Streuung die Gleichung $E_a = E_b$ gelten. Aus dieser Beziehung folgt für die Energie der Relativbewegung nach der Streuung

$$\frac{\hbar^2 k_b^2}{2\mu} = \varepsilon_0 - \varepsilon_b + \frac{\hbar^2 k_a^2}{2\mu}.$$

Die verschiedenen Endzustände, die sich durch die Quantenzahlen b und somit durch die inneren Energien des Systems A unterscheiden, bezeichnet man als *Streukanäle.* Ein Streukanal ist *offen*, wenn Anfangs- und Endzustand die Bedingung

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_b + \frac{\hbar^2 k_a^2}{2\mu} \geqq 0$$

erfüllen. In diesem Falle ist die Energie der Relativbewegung nach der Streuung positiv, d. h., die Teilchen können sich unendlich weit voneinander entfernen (realer Streuprozeß). Ein Streukanal ist *geschlossen*, wenn die Ungleichung

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_b + \frac{\hbar^2 k_a^2}{2\mu} < 0$$

gilt. Uns interessieren Lösungen von (103.1), die einer „einfallenden Welle“ Φ_a und einer gestreuten, vom Zentrum auslaufenden Welle entsprechen. Man geht zweckmäßig von der Differentialgleichung zur entsprechenden Integralgleichung über, um solche Lösungen zu erhalten. Wir berechnen zunächst die Greensche Funktion G für den Operator auf der linken Seite von (103.1). Definitionsgemäß muß diese Funktion die Gleichung

$$(E_a - \boldsymbol{H}_a)\, G(\mathfrak{r}\xi|\mathfrak{r}'\xi') = \delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')\, \delta(\xi-\xi') \tag{103.6}$$

erfüllen. Die Greensche Funktion für auslaufende Wellen wird durch den Ausdruck

$$G^{(+)}(\mathfrak{r}\,\xi|\mathfrak{r}'\xi') = \frac{\delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')\,\delta(\xi-\xi')}{E_a - \boldsymbol{H}_0 + \mathrm{i}\eta} = \sum_b g_b^{(+)}(\mathfrak{r}\,\xi|\mathfrak{r}'\xi'), \tag{103.7}$$

mit

$$g_b^{(+)} = (2\pi)^{-3}\int \frac{\Phi_{b\mathfrak{q}}(\mathfrak{r}\,\xi)\,\Phi_{b\mathfrak{q}}^*(\mathfrak{r}'\xi')}{E_a - E_{b\mathfrak{q}} + \mathrm{i}\eta}\,\mathrm{d}^3\mathfrak{q} =$$

$$= \frac{\mu}{4\pi^3\hbar^2}\,\varphi_b(\xi)\,\varphi_b^*(\xi')\int \frac{\exp\{\mathrm{i}\,\mathfrak{q}(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')\}}{k_b^2 - q^2 + \mathrm{i}\eta}\,\mathrm{d}^3\mathfrak{q}, \tag{103.7a}$$

$$k_b^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\varepsilon_0 - \varepsilon_b + \frac{\hbar^2 k_a^2}{2\mu}\right) \tag{103.8}$$

gegeben. Die kleine Größe η in (103.7a) gibt nur an, wie der Pol zu umgehen ist; nach der Ausrechnung des Integrals hat man daher $\eta \to 0$ gehen zu lassen.

Für offene Kanäle, d. h. für Zustände b mit $k_b^2 > 0$ wird die Greensche Funktion des Kanals mit Hilfe der Gleichung (s. § 96)

$$\lim_{\eta\to 0}\,(2\pi)^{-3}\int \frac{\exp(\mathrm{i}\,\mathfrak{q}\mathfrak{r})}{k_b^2 - q^2 + \mathrm{i}\eta}\,\mathrm{d}^3\mathfrak{q} = -\frac{\exp(\mathrm{i}k_b|\mathfrak{r}|)}{4\pi|\mathfrak{r}|} \tag{103.9}$$

in die folgende Form gebracht

$$g_b^{(+)}(\mathfrak{r}\,\xi|\mathfrak{r}'\xi') = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\,\varphi_b(\xi)\,\varphi_b^*(\xi')\,\frac{\exp(\mathrm{i}k_b|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|)}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}. \tag{103.10}$$

Die der Differentialgleichung (103.1) entsprechende Integralgleichung kann man für die „einfallende Welle“ Φ_a in die Gestalt

$$\Psi_a^{(+)}(\mathfrak{r},\xi) =$$

$$= \Phi_a - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\sum_b \varphi_b(\xi)\int \varphi_b^*(\xi')\,\frac{\exp(\mathrm{i}k_b|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|)}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\,V(\mathfrak{r}'\xi')\,\Psi_a^{(+)}(\mathfrak{r}'\xi')\,\mathrm{d}\xi'\,\mathrm{d}^3\mathfrak{r}' +$$

$$+ \sum_{b'}\int g_{b'}^{(+)}(\mathfrak{r}\,\xi|\mathfrak{r}'\xi')\,V(\mathfrak{r}'\xi')\,\Psi_a^{(+)}(\mathfrak{r}'\xi')\,\mathrm{d}\xi'\,\mathrm{d}^3\mathfrak{r}' \tag{103.11}$$

bringen. Die erste Summe gehört zu allen möglichen offenen Kanälen (Streuung und Reaktionen), die zweite Summe über b' gehört zu allen geschlossenen Kanälen ($k_{b'}^2 < 0$). Die Greensche Funktion für die geschlossenen Kanäle wird direkt durch den Ausdruck (103.7a) gegeben. Das $+$ an der Funktion $\Psi^{(+)}$ gibt an, daß diese Funktion vom Zentrum auslaufenden Wellen entspricht. Die Gleichung (103.11) wird häufig symbolisch in der von LIPPMANN und SCHWINGER [69] vorgeschlagenen Form

$$\Psi_a^{(+)} = \Phi_a + (E_a - \boldsymbol{H}_a + \mathrm{i}\eta)^{-1}\,V\Psi_a^{(+)} \tag{103.11a}$$

geschrieben.

Zur Bestimmung der Streuamplitude hat man das asymptotische Verhalten von (103.11) für große Entfernungen vom Zentrum zu untersuchen, wenn nur die offenen Kanäle einen Beitrag zu $\Psi_a^{(+)}$ liefern (s. §107). Für große r ist $k_b|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'| \approx k_b r - \mathfrak{k}_b\mathfrak{r}'$, wenn $\mathfrak{k}_b$ der Wellenzahlvektor in Richtung des Ortsvektors $\mathfrak{r}$ ist. Der

asymptotische Ausdruck für (103.11) bei großen r ist

$$\Psi^{(+)}(\mathfrak{r}, \xi) = \Phi_a(\mathfrak{r}, \xi) + \sum_b A_{ba}\varphi_b(\xi)\frac{e^{ik_b r}}{r}, \tag{103.12}$$

wobei

$$A_{ba} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \varphi_b^*(\xi)\, e^{-i\mathfrak{k}_b\mathfrak{r}}\, V(\mathfrak{r}, \xi)\, \Psi_a^{(+)}(\mathfrak{r}, \xi)\, d^3\mathfrak{r}\, d\xi =$$

$$= -\mu\,(2\pi\hbar^2)^{-1}\langle\Phi_b|V|\Psi_a^{(+)}\rangle \tag{103.13}$$

die Streuamplitude für die Streuung mit dem Anfangszustand Φ_a (103.5) und dem Endzustand

$$\Phi_b = \varphi_b(\xi)\exp(i\mathfrak{k}_b\mathfrak{r})$$

ist; das bedeutet den Übergang des Systems A in den Zustand $\varphi_b(\xi)$ und die Streuung des Teilchens in die Richtung des Vektors $\mathfrak{k}_b$ mit der Energie der Relativbewegung $\hbar^2 k_b^2/2\mu$. Speziell für $a = b$ entspricht die Streuamplitude (103.13) einer elastischen Streuung.

Zur Berechnung des differentiellen Streuquerschnitts entsprechend dem Übergang $a \to b$ hat man (103.12) mit der Funktion $\varphi_b(\xi)$ zu multiplizieren und über alle inneren Variablen ξ zu integrieren. Wir bekommen so für die Streuwelle den Ausdruck

$$F_{ba}(\mathfrak{r}) = \begin{cases} e^{i\mathfrak{k}_a\mathfrak{r}} + r^{-1}A_{aa}\,e^{ik_a r} & \text{für} \quad b = a, \\ r^{-1}A_{ba}\,e^{ik_b r} & \text{für} \quad b \neq a; \end{cases} \tag{103.14}$$

θ ist der Winkel zwischen $\mathfrak{k}_a$ und der Streurichtung. Der Strom der gestreuten Teilchen pro Zeiteinheit in den Raumwinkel $d\Omega$ in Richtung von $\mathfrak{k}_b$ ist folglich $(\hbar\mathfrak{k}_b/\mu)|A_{ba}(\theta)|^2\, d\Omega$.

Die Stromdichte der einfallenden Teilchen ist $v_a = \hbar k_a/\mu$, und der gesuchte effektive Streuquerschnitt wird

$$d\sigma_{ba} = \frac{k_b}{k_a}|A_{ba}(\theta)|^2\, d\Omega = \frac{\mu^2 k_b}{(2\pi\hbar^2)^2 k_a}|\langle\Phi_b|V|\Psi_a^{(+)}\rangle|^2\, d\Omega. \tag{103.15}$$

Wir multiplizieren (103.15) mit der Stromdichte der einfallenden Teilchen und erhalten die Zahl der pro Sekunde in den Raumwinkel $d\Omega$ gestreuten Teilchen

$$dP_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle\Phi_b|V|\Psi_a^{(+)}\rangle|^2\, d\varrho_b, \tag{103.16}$$

wo

$$d\varrho_b = \frac{\mu\hbar k_b\, d\Omega}{(2\pi\hbar)^3}$$

die Zahl der Endzustände pro Volumen- und Energieeinheit ist.

Die Funktion des Anfangszustandes Φ_a sei auf ein Teilchen im Volumen $\mathcal{V}$ normiert, d. h., wir setzen statt (103.5)

$$\Phi_a = \mathcal{V}^{-1/2}\varphi_0(\xi)\exp(i\mathfrak{k}_a\mathfrak{r}).$$

Die Zahl der Endzustände beziehen wir auf dasselbe Volumen:

$$\mathrm{d}\varrho_b = \frac{\mathscr{V} \mu \hbar k_b \, \mathrm{d}\Omega}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Die Formel (103.16) gibt dann die Übergangswahrscheinlichkeit $a \to b$ pro Sekunde beim Stoß zweier Teilchen im Volumen $\mathscr{V}$ an.

Die Formeln (103.15) und (103.16) gelten exakt. Sie geben die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit (für Zustände des kontinuierlichen Spektrums) bzw. den effektiven Streuquerschnitt an. Zur Berechnung dieser Größen muß man die Lösung der Integralgleichung (103.11) kennen. Ersetzen wir in diesen Ausdrücken in nullter Näherung $\Psi_a^{(+)}$ durch Φ_a, so erhalten wir den effektiven Streuquerschnitt für elastische und inelastische Streuung in erster Bornscher Näherung (große Relativgeschwindigkeiten)

$$\mathrm{d}\sigma_{ba}^{(B)} = \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \frac{k_b}{k_a} |\langle \Phi_b | V | \Phi_a \rangle|^2 \, \mathrm{d}\Omega \tag{103.17}$$

und die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit in der ersten Ordnung der Störungstheorie

$$\mathrm{d}P_{ba}^{(B)} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Phi_b | V | \Phi_a \rangle|^2 \, \mathrm{d}\varrho_b. \tag{103.18}$$

Das Matrixelement wird durch das Integral

$$\langle \Phi_b | V | \Phi_a \rangle = \int V_{b0}(\mathfrak{r}) \exp \{\mathrm{i}(\mathfrak{k}_a - \mathfrak{k}_b)\mathfrak{r}\} \, \mathrm{d}^3\mathfrak{r} \tag{103.19}$$

mit

$$V_{b0}(\mathfrak{r}) = \int \varphi_b^*(\xi) \, V(\mathfrak{r}, \xi) \, \varphi_0(\xi) \, \mathrm{d}\xi \tag{103.20}$$

gegeben.

§ 104. Streuung eines Elektrons an einem Atom ohne Berücksichtigung der Austauschwechselwirkung

Wir wenden die Ergebnisse der vorhergehenden Paragraphen zur Berechnung des effektiven Streuquerschnitts der elastischen und inelastischen Streuung von Elektronen an einem Atom mit einem Elektron an. In diesem Paragraphen werden wir voraussetzen, daß man die Elektronen des Systems unterscheiden kann. Dem einfallenden Elektron ordnen wir den Index 1 zu, dem Atomelektron den Index 2. Die Identität der Elektronen wird in § 106 berücksichtigt werden.

Das Atomelektron wird durch den Hamilton-Operator

$$\boldsymbol{H}(2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2} \tag{104.1}$$

beschrieben, dessen Eigenwerte ε_n und Eigenfunktionen $\varphi_n(2)$ in § 38 behandelt worden sind. Die Relativbewegung des Elektrons 1 und des Atoms wird durch den Operator $-\hbar^2/2\mu \, \nabla_1^2$ beschrieben (die Masse des Atoms ist bedeutend größer als die Elektronenmasse). Für die Wechselwirkung des Elektrons mit dem Atom haben

wir den Operator

$$V_0(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2) = \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{Ze^2}{r_1}. \tag{104.2}$$

Die Streuung eines Elektrons an einem Wasserstoffatom gehorcht also der Gleichung

$$(E_0 - \boldsymbol{H}_0)\,\Psi(1, 2) = V_0(1, 2)\,\Psi(1, 2) \tag{104.3}$$

mit

$$\boldsymbol{H}_0 = \boldsymbol{H}(2) - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2. \tag{104.4}$$

Die Greensche Funktion des Operators $\boldsymbol{H}_0$ (s. (103.10)) für auslaufende Streuwellen als Lösungen von (104.3) ist

$$G^{(+)}(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2|\mathfrak{r}_1'\mathfrak{r}_2') = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\sum_n \varphi_n(r_2)\,\varphi_n^*(r_2')\,\frac{\exp(ik_n|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_1'|)}{|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_1'|}, \tag{104.5}$$

mit

$$\frac{\hbar^2 k_n^2}{2\mu} = \varepsilon_0 - \varepsilon_n + \frac{\hbar^2 k_0^2}{2\mu} = E_a - \varepsilon_n \geqq 0.$$

Die zur Gleichung (104.3) gehörige Integralgleichung für eine „einfallende Welle"

$$\Phi_0(1, 2) = e^{i\mathfrak{k}_0\mathfrak{r}_1}\varphi_0(\mathfrak{r}_2)$$

wird daher (wenn man nur die offenen Kanäle berücksichtigt)

$$\Psi_0^{(+)}(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2) = \Phi_0(1, 2) -$$
$$-\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\sum_n \varphi_n(\mathfrak{r}_2)\int \varphi_n^*(\mathfrak{r}_2')\,e^{ik_n|\mathfrak{r}_1-\mathfrak{r}_1'|}\frac{1}{|\mathfrak{r}_1-\mathfrak{r}_1'|}\,V_0(\mathfrak{r}_1'\mathfrak{r}_2')\,\Psi_0^{(+)}(\mathfrak{r}_1'\mathfrak{r}_2')\,d^3\mathfrak{r}_1'\,d^3\mathfrak{r}_2'. \tag{104.6}$$

Wir multiplizieren (104.6) mit $\varphi_n^*(r_2)$ und integrieren über den Ort des zweiten Elektrons, so finden wir die Funktion

$$F_{n0}^{(+)}(\mathfrak{r}_1) = \int \varphi_n^*(\mathfrak{r}_2)\,\Psi_0^{(+)}(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2)\,d^3\mathfrak{r}_2,$$

für die Streuwelle bei Anregung des n-ten Atomzustandes haben wir

$$f_{n0}^{(+)}(\mathfrak{r}_1) = F_{n0}^{(+)}(\mathfrak{r}_1) - e^{i\mathfrak{k}_0\mathfrak{r}_1}\delta_{n0} =$$
$$= -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \varphi_n^*(\mathfrak{r}_2')\,e^{ik_n|\mathfrak{r}_1-\mathfrak{r}_1'|}\frac{1}{|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_1'|}\,V_0(\mathfrak{r}_1'\mathfrak{r}_2')\,\Psi_0^{(+)}(\mathfrak{r}_1'\mathfrak{r}_2')\,d^3\mathfrak{r}_1'\,d^3\mathfrak{r}_2'. \tag{104.7}$$

In großen Entfernungen vom Zentrum ($r_1 \to \infty$) hat die Funktion (104.7) das asymptotische Verhalten

$$f_{n0}^{(+)}(\mathfrak{r}_1) = r_1^{-1}A_{n0}(\theta)\,e^{i\mathfrak{k}_n\mathfrak{r}_1}. \tag{104.8}$$

Die Streuamplitude für die Streuung des Elektrons 1 in den Winkel θ unter Anregung des Atoms aus dem Zustand 0 in den Zustand n wird durch den Ausdruck

$$A_{n0}(\theta) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\langle\Phi_n|V(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2)|\,\Psi_0^{(+)}\rangle. \tag{104.9}$$

gegeben. Im Matrixelement (104.9) ist

$$\Phi_n = \varphi_n(\mathfrak{r}_2)\, e^{i\mathfrak{k}_n\mathfrak{r}_1} \tag{104.10}$$

die Funktion des „Endzustandes“; $\Psi_0^{(+)}$ ist die Lösung der Integralgleichung (104.6).

Der effektive Streuquerschnitt für die Streuung in den Raumwinkel $d\Omega$ ist

$$d\sigma_{n0} = \frac{k_n}{k_0}\, |A_{n0}(\theta)|^2\, d\Omega. \tag{104.11}$$

Die Berechnung des effektiven Streuquerschnitts reduziert sich auf die Lösung der Integralgleichung (104.6) oder des Systems gekoppelter Integralgleichungen[1]), das sich aus (104.7) durch die Substitution

$$\Psi_0^{(+)}(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2) = \sum_n F_{n0}^{(+)}(\mathfrak{r}_1)\, \varphi_n(\mathfrak{r}_2) \tag{104.12}$$

ergibt.

Für große Geschwindigkeiten des einfallenden Elektrons kann man die Bornsche Näherung verwenden, d. h. in (104.9) $\Psi_0^{(+)}(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)$ durch Φ_0 ersetzen. In diesem Falle ist

$$\langle \Phi_n | V(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2) | \Phi_0 \rangle = \int e^{i\mathfrak{q}\mathfrak{r}_1}\, V_{n0}(\mathfrak{r}_1)\, d^3\mathfrak{r}_1,$$

$\mathfrak{q} = \mathfrak{k}_0 - \mathfrak{k}_n$; $\hbar\mathfrak{q}$ ist der vom Elektron bei der Streuung auf das Atom übertragene Impuls,

$$V_{n0}(\mathfrak{r}_1) = \int \varphi_n^*(\mathfrak{r}_2)\, V(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2)\, \varphi_0(\mathfrak{r}_2)\, d^3\mathfrak{r}_2. \tag{104.13}$$

Insbesondere ist für elastische Streuung

$$\langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle = \int e^{i\mathfrak{q}\mathfrak{r}}\, V_{00}(\mathfrak{r})\, d^3\mathfrak{r} \equiv V_{\mathfrak{q}}, \tag{104.14}$$

wenn V_{00} die über den Grundzustand des Atomelektrons gemittelte potentielle Energie der Wechselwirkung des einfallenden Elektrons mit dem Atom ist. Diese potentielle Energie kann man mit Hilfe der Poisson-Gleichung ($e < 0$)

$$\nabla^2 V_{00}(\mathfrak{r}) = -4\pi e\varrho(\mathfrak{r}) \tag{104.15}$$

durch die mittlere elektrische Ladungsdichte im Atom

$$\varrho(\mathfrak{r}) = Ze\,\delta(\mathfrak{r}) - en(\mathfrak{r})$$

---

[1]) Wir setzen (104.12) in (104.6) ein, multiplizieren mit $\varphi_n^*(\mathfrak{r}_2)$, integrieren über $\mathfrak{r}_2$ und erhalten das Gleichungssystem

$$F_{n0}^{(+)}(\mathfrak{r}_1) = \delta_{n0} e^{i\mathfrak{k}_0\mathfrak{r}_1} - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \sum_m \int V_{nm}(\mathfrak{r}_1')\, F_{m0}^{(+)}(\mathfrak{r}_1')\, \frac{e^{ik_n|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_1'|}}{|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_1'|}\, d^3\mathfrak{r}_1',$$

mit

$$V_{nm}(\mathfrak{r}_1) \equiv \int \varphi_m^*(\mathfrak{r}_2) V_0(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2)\, \varphi_n(\mathfrak{r}_2)\, d^3\mathfrak{r}_2.$$

Weiter setzen wir (104.12) in (104.9) ein und drücken so die Streuamplitude durch die Funktionen $F_{no}^{(+)}(r_1)$ aus:

$$A_{n0} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \sum_m \int e^{i\mathfrak{k}_n\mathfrak{r}_1}\, V_{nm}(\mathfrak{r}_1)\, F_{m0}^{(+)}(\mathfrak{r}_1)\, d^3\mathfrak{r}_1.$$

ausdrücken; $n(\mathfrak{r})$ ist dabei die Elektronendichte im Grundzustand. Setzen wir in (104.15) die Fourier-Transformierten

$$V_{00}(\mathfrak{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int V_{\mathfrak{q}} e^{-i\mathfrak{q}\mathfrak{r}} d^3\mathfrak{q} \quad \text{und} \quad \varrho(\mathfrak{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int \varrho_{\mathfrak{q}} e^{-i\mathfrak{q}\mathfrak{r}} d^3\mathfrak{q}$$

ein, so erhalten wir

$$q^2 V_{\mathfrak{q}} = 4\pi e\, \varrho_{\mathfrak{q}}.$$

Demnach ist

$$V_{\mathfrak{q}} = \frac{4\pi e}{q^2}\int \varrho(\mathfrak{r})\, e^{i\mathfrak{q}\mathfrak{r}}\, d^3\mathfrak{r} = \frac{4\pi e^2}{q^2}\,[Z - F(\mathfrak{q})], \qquad (104.16)$$

worin

$$F(\mathfrak{q}) \equiv \int n(\mathfrak{r})\, e^{i\mathfrak{q}\mathfrak{r}}\, d^3\mathfrak{r} \qquad (104.17)$$

der *Atomformfaktor* ist. Dieser hängt von der Verteilung der Elektronendichte im Atom und von dem bei der Streuung übertragenen Impuls $\hbar\mathfrak{q}$ ab. Für kugelsymmetrische Elektronendichte ist

$$F(\mathfrak{q}) = 4\pi q^{-1}\int_0^\infty r n(r)\sin(qr)\, dr. \qquad (104.17\,a)$$

Bei elastischer Streuung haben wir

$$q = 2k\sin\frac{\theta}{2}, \quad k = |k_0|. \qquad (104.18)$$

Einsetzen von (104.14) in (104.9) ergibt mit Hilfe von (104.11) und (104.16) den effektiven Querschnitt der elastischen Streuung eines Elektrons an einem Atom in Bornscher Näherung

$$d\sigma = \left[\frac{2\mu e^2(Z - F(q))}{\hbar^2 q^2}\right]^2 d\Omega = \left\{\frac{\mu e^2\left[Z - F\left(2k\sin\frac{\theta}{2}\right)\right]}{2\hbar^2 k^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}\right\}^2 d\Omega. \qquad (104.19)$$

Zum Schluß wollen wir den Atomformfaktor (104.17a) für den Grundzustand des Wasserstoffatoms explizit berechnen. Die Wellenfunktion des Grundzustandes im Wasserstoffatom ist $\varphi_0(r) = \exp(-r/a)/\sqrt{\pi}\, a^{3/2}$, wenn a der Bohrsche Radius ist; damit wird $n(r) = \exp(-2r/a)/\pi a^3$. Diesen Ausdruck verwenden wir in (104.17a) und bekommen

$$F(q) = \frac{4}{a^3 q}\int_0^\infty \sin(qr)\, e^{-\frac{2r}{a}}\, r\, dr = \left[1 + \left(\frac{qa}{2}\right)^2\right]^{-2}. \qquad (104.20)$$

Für kleine Winkel gilt

$$qa = 2\,ka\sin\frac{\theta}{2} \ll 1,$$

$$F(q) \approx 1 - \frac{1}{2}q^2a^2.$$

Mit diesem Ausdruck gehen wir in (104.19) ein und finden (für $Z = 1$)

$$d\sigma = \mu^2 \left(\frac{ea}{\hbar}\right)^4 d\Omega, \quad qa \ll 1.$$

Der effektive Streuquerschnitt hängt also für kleine Streuwinkel nicht vom Streuwinkel ab.

Für große Streuwinkel, $qa \gg 1$, ist der effektive Streuquerschnitt

$$d\sigma = \frac{\mu^2}{4} \left(\frac{e}{\hbar k \sin\frac{\theta}{2}}\right)^4 d\Omega$$

gleich dem Querschnitt der Rutherford-Streuung am Atomkern ($Z = 1$).

§ 105. Stöße mit Umordnung der Teilchen. Reaktionen

Bisher haben wir in diesem Kapitel die Theorie der Streuungen behandelt, bei denen die stoßenden Teilchen zwar angeregt werden konnten, aber ihre Zusammensetzung blieb unverändert. Bei Stößen komplizierter Teilchen brauchen diese nicht nur angeregt zu werden, sondern es kann sich auch die Zusammensetzung der Teilchen ändern. Die letzteren Stöße nennt man *Reaktionen* oder *Stöße mit Umordnung der Teilchen.* Wir werden uns nur mit solchen Reaktionen befassen, bei denen im Endzustand zwei Teilchen vorhanden sind.

Bei Stößen mit Umordnung der Teilchen wird das System durch einen Hamilton-Operator beschrieben, den man in zwei verschiedenen Arten darstellen kann:

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_a + \boldsymbol{V}_a = \boldsymbol{H}_b + \boldsymbol{V}_b. \tag{105.1}$$

$\boldsymbol{H}_a$ und $\boldsymbol{H}_b$ sind die hermiteschen Operatoren für die kinetische Energie der Relativbewegung und die inneren Zustände der stoßenden bzw. der auseinanderfliegenden Teilchen; $\boldsymbol{V}_a$ und $\boldsymbol{V}_b$ sind die Operatoren für die Wechselwirkung zwischen den stoßenden bzw. auseinanderfliegenden Teilchen.

Es sei

$$\boldsymbol{H}_a = -\frac{\hbar^2}{2\mu_a}\nabla_a^2 + \boldsymbol{H}_A(\xi) \tag{105.2}$$

der Hamilton-Operator für die kinetische Energie der Relativbewegung (mit der reduzierten Masse μ_a) und der inneren Zustände der stoßenden Teilchen. Seine Eigenwerte und Eigenfunktionen sind

$$E_a = \frac{\hbar^2 k_a^2}{2\mu_a} + \varepsilon_{n_a} \geqq 0, \tag{105.3}$$

$$\Phi_a = \varphi_{n_a}(\xi) \exp(i\mathfrak{k}_a \mathfrak{r}_a). \tag{105.4}$$

Beim Stoß werden die Bestandteile der stoßenden Teilchen umgeordnet. Den Hamilton-Operator der kinetischen Energie und der inneren Zustände der neuen,

auseinanderfliegenden Teilchen bezeichnen wir mit

$$\boldsymbol{H}_b = -\frac{\hbar^2}{2\mu_b}\nabla_b^2 + \boldsymbol{H}_B(\zeta). \tag{105.5}$$

Ferner seien

$$E_{b\mathfrak{q}} = \frac{\hbar^2 q^2}{2\mu_b} + \varepsilon_{n_b} \geqq 0, \tag{105.6}$$

$$\Phi_{b\mathfrak{q}} = \varphi_{n_b}(\zeta)\exp(\mathrm{i}\,\mathfrak{q}\mathfrak{r}_b) \tag{105.7}$$

die Eigenwerte und die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}_b$.

Der Stoß wird vollkommen durch die Schrödinger-Gleichung

$$(E_a - \boldsymbol{H}_a)\Psi_a = V_a \Psi_a \tag{105.8}$$

mit den entsprechend gewählten Randbedingungen beschrieben. Wir stellen folgende Randbedingung: In großen Entfernungen vom Massenmittelpunkt des ganzen Systems soll die Funktion Ψ_a eine Superposition der Wellenfunktion der stoßenden Teilchen

$$\Phi_a^0 = \varphi_{n_0}(\xi)\exp(\mathrm{i}\,\mathfrak{k}_a\mathfrak{r}_a) \tag{105.9}$$

zur Energie $E_a = \hbar^2 k^2/2\mu_a + \varepsilon_{n_a}$ und der gestreuten, vom Zentrum auslaufenden Wellen sein.

Man ersetzt (105.8) zweckmäßig durch eine Integralgleichung, in der gleich die Randbedingungen eingebaut sind. Diese Gleichung lautet symbolisch (s. § 103) geschrieben

$$\Psi_a^{(+)} = \Phi_a^0 + (E_a - \boldsymbol{H}_a + \mathrm{i}\eta)^{-1} V_a \Psi_a^{(+)}. \tag{105.10}$$

Die Wellenfunktion $\Psi_a^{(+)}$, die die Integralgleichung (105.10) erfüllt, beschreibt alle Streuprozesse und Reaktionen im System. Um die Prozesse mit Reaktionen im Kanal b auszusondern, muß man diese Funktion so umformen, daß sie für $r_b \to \infty$ einer auslaufenden Streuwelle in der Variablen r_b entspricht.

Auf Grund von (105.1) befriedigt die Funktion $\Psi_a^{(+)} = \Psi_a^{(+)}(\mathfrak{r}_a, \xi) = \Psi_a^{(+)}(\mathfrak{r}_b, \zeta)$, die die Gleichung (105.8) (und die Integralgleichung (105.10)) erfüllt, gleichzeitig die Relation

$$(E_a - \boldsymbol{H}_b)\Psi_a^{(+)} = V_b \Psi_a^{(+)}. \tag{105.11}$$

Die Greensche Funktion des Operators auf der linken Seite von (105.11) für die offenen Kanäle ist

$$G(\mathfrak{r}_b\zeta|\mathfrak{r}_b'\zeta') = -\frac{\mu_b}{2\pi\hbar^2}\sum_{n_b}\varphi_{n_b}(\zeta)\,\varphi_{n_b}^*(\zeta')\frac{\exp\{\mathrm{i}k_b|\mathfrak{r}_b - \mathfrak{r}_b'|\}}{|\mathfrak{r}_b - \mathfrak{r}_b'|},$$

mit

$$k_b^2 = \frac{2\mu_b}{\hbar^2}\left(\varepsilon_{n_a} - \varepsilon_{n_b} + \frac{\hbar^2 k_a^2}{2\mu_a}\right) \geqq 0. \tag{105.12}$$

Für große r_b können nur vom Zentrum auslaufende Wellen vorhanden sein. Daher bekommen wir für das asymptotische Verhalten der Funktion $\Psi_a^{(+)}$ bei großen r_b

$$\Psi_a^{(+)}(\mathfrak{r}_b\zeta) = -$$

$$-\frac{\mu_b}{2\pi\hbar^2}\sum_{n_b}\varphi_{n_b}(\zeta)\int\varphi_{n_b}^*(\zeta')\frac{\exp\{\mathrm{i}k_b|\mathfrak{r}_b - \mathfrak{r}_b'|\}}{|\mathfrak{r}_b - \mathfrak{r}_b'|}V_b(\mathfrak{r}_b'\zeta')\,\Psi_a^{(+)}(\mathfrak{r}_b'\zeta')\,\mathrm{d}\zeta'\,\mathrm{d}^3\mathfrak{r}_b'$$

oder

$$\Psi_a^{(+)}(r_b, \zeta) = \sum_{n_b} \varphi_{n_b}(\zeta)\, A_{ba}(\mathfrak{n}) \frac{\exp(ik_b r_b)}{r_b} \tag{105.13}$$

mit der Streuamplitude

$$A_{ba}(\mathfrak{n}) = \left(-\frac{\mu_b}{2\pi\hbar^2}\right) \langle \Phi_b | V_b | \Psi_a^{(+)} \rangle, \tag{105.14}$$

$\mathfrak{n}$ ist der Einheitsvektor in der Streurichtung;

$$\Phi_b = \varphi_{n_b}(\zeta) \exp(i\mathfrak{k}_b \mathfrak{r}_b), \tag{105.15}$$

$\mathfrak{k}_b$ ist der Wellenzahlvektor der Streuwelle. Die in (105.14) eingehende Wellenfunktion $\Psi_a^{(+)}$ ist die Lösung der Integralgleichung (105.10).

Experimentell wird der Teilchenstrom eines der Reaktionsprodukte gemessen, das durch Übergang in einen der Zustände in der Summe (105.13) entsteht. Der Strom dieser Teilchen in den Raumwinkel 1 in $\mathfrak{n}$-Richtung wird durch die Streuamplitude ausgedrückt und ist $\hbar k_b/\mu_b\, |A_{ba}(\mathfrak{n})|^2$. Diesen Strom dividieren wir durch die Stromdichte der einfallenden Teilchen $\hbar k_0/\mu_a$ und erhalten für den effektiven Querschnitt der entsprechenden Reaktion

$$d\sigma_{ba} = \frac{\mu_b \mu_a k_b}{(2\pi\hbar^2)^2 k_0} |\langle \Phi_b | V_b | \Psi_a^{(+)} \rangle|^2 \, d\Omega,$$

wenn der Endzustand durch die Funktion (105.15) beschrieben wird und k_b durch die Beziehung (105.12) definiert ist.

§ 106. Streuung eines Elektrons an einem Wasserstoffatom unter Berücksichtigung der Austauschwechselwirkung

In § 104 haben wir die Streuung eines Elektrons an einem Atom unter der Voraussetzung behandelt, daß das einfallende Elektron und das Atomelektron als verschiedene Teilchen angesehen werden. In diesem Falle ist das asymptotische Verhalten der Wellenfunktion

$$\Psi_a^{(+)}(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2) = e^{i\mathfrak{k}_a\mathfrak{r}_1} \varphi_0(\mathfrak{r}_2) - \\ - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \sum_n \varphi_n(\mathfrak{r}_2) \int \varphi_n^*(\mathfrak{r}_2') \frac{e^{ik_n|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_1'|}}{|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_1'|} V_a(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2') \Psi_a^{(+)}(\mathfrak{r}_1'\mathfrak{r}_2')\, d^3\mathfrak{r}_1'\, d^3\mathfrak{r}_2', \tag{106.1}$$

für große r_1

$$\Psi_a^{(+)}(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2) = e^{i\mathfrak{k}_a\mathfrak{r}_1}\varphi_0(\mathfrak{r}_2) + \sum_n \varphi_n(\mathfrak{r}_2)\, A_{na}(\theta) \exp(ik_n r_1) \frac{1}{r_1} \tag{106,2}$$

mit

$$A_{na} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \langle \Phi_n | V_a | \Psi_a^{(+)} \rangle; \quad \Phi_n = e^{ik_n r_1} \varphi_n(\mathfrak{r}_2). \tag{106.3}$$

Der Operator V_a wird durch (104.2) gegeben.

Sieht man die Elektronen als verschiedene Teilchen an, dann kann es neben der oben behandelten Streuung des Elektrons 1 unter Anregung des Atoms in den n-ten Zustand noch einen anderen Prozeß geben: den Einfang des Elektrons 1 in den n-ten Atomzustand und die Emission des Elektrons 2 unter dem Winkel θ. Dieser Prozeß ist ein Stoß mit Umordnung der Teilchen, wie wir ihn im vorigen Paragraphen beschrieben haben. In diesem Falle ist der Operator für die Wechselwirkung zwischen dem Elektron 2 und dem Atom, in dem das Elektron 1 den Platz des Elektrons 2 eingenommen hat,

$$V_b(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2) = \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{Ze^2}{r_2}, \tag{106.4}$$

und zum Endzustand gehört die Funktion

$$\Phi_b(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2) = \varphi_n(\mathfrak{r}_1) \exp(\mathrm{i}\,\mathfrak{k}_n \mathfrak{r}_2).$$

Das asymptotische Verhalten der Wellenfunktion $\Psi_a^{(+)}(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)$ für große r_2 ist nach (105.13)

$$\Psi_a^{(+)}(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2) = \sum_n \varphi_n(\mathfrak{r}_1)\, B_{na}(\theta) \frac{\exp(\mathrm{i} k_n r_2)}{r_2}, \tag{106.5}$$

mit

$$B_{na} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \langle \Phi_b | V_b | \Psi_a^{(+)} \rangle. \tag{106.6}$$

Der differentielle Querschnitt der Streuung eines Elektrons unter Anregung des Atoms in den Zustand n mit gleichzeitigem Austausch der Elektronen wird also durch den Ausdruck

$$\mathrm{d}\sigma_{na} = \frac{k_n}{k_a} |B_{na}(\theta)|^2 \,\mathrm{d}\Omega \tag{106.7}$$

gegeben.

Die Identität der Elektronen wird berücksichtigt, indem man die durch (106.1) gegebene Wellenfunktion $\Psi_a^{(+)}(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)$ richtig symmetrisiert (in bezug auf die Vertauschung der Orte der Elektronen 1 und 2). In einem System aus zwei Elektronen hängt die Symmetrie der Ortsfunktion vom Spinzustand des Systems ab. Sind die Spins beim Stoß antiparallel (Singulettzustand), dann muß die Ortsfunktion gegenüber einer Vertauschung $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_2$ symmetrisch sein:

$$\Psi_s = \Psi_a^{(+)}(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2) + \Psi_a^{(+)}(\mathfrak{r}_2 \mathfrak{r}_1). \tag{106.8}$$

Anhand von (106.2) und (106.5) sehen wir, daß die Funktion (106.8) das asymptotische Verhalten

$$\Psi_s = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathfrak{k}_a \mathfrak{r}_1} \varphi_0(\mathfrak{r}_2) + \sum_n \varphi_n(\mathfrak{r}_2) [A_{na} + B_{na}] \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i} k_n r_1}}{r_1} \quad \text{für} \quad r_1 \quad \text{groß} \tag{106.9}$$

hat. Entsprechend lautet der asymptotische Ausdruck für dieselbe Funktion

$$\Psi_s = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathfrak{k}_a \mathfrak{r}_2} \varphi_0(\mathfrak{r}_1) + \sum_n \varphi_n(\mathfrak{r}_1) [A_{na}(\theta) + B_{na}(\theta)] \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i} k_n r_2}}{r_2} \quad \text{für} \quad r_2 \quad \text{groß}. \tag{106.9a}$$

Aus (106.9) (oder (106.9a)) folgt für den differentiellen Streuquerschnitt eines Elektrons an einem Atom unter Anregung des Atoms in den n-ten Zustand im Singulettzustand der Ausdruck

$$d\sigma_s = \frac{k_n}{k_a} |A_{na}(\theta) + B_{na}(\theta)|^2 \, d\Omega.$$

Sind die Spins beim Stoß parallel (Triplettzustand), dann muß die Ortsfunktion bei einer Vertauschung von $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_2$ antisymmetrisch sein. Deshalb bekommen wir

$$\Psi_t = \Psi_a^{(+)}(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2) - \Psi_a^{(+)}(\mathfrak{r}_2 \mathfrak{r}_1). \tag{106.10}$$

Mit Hilfe von (106.2) und (106.5) erhalten wir die asymptotischen Ausdrücke

$$\Psi_t = e^{i\mathfrak{k}_a\mathfrak{r}_1}\varphi_0(r_2) + \sum_n \varphi_n(\mathfrak{r}_2)\,[A_{na}(\theta) - B_{na}(\theta)]\,\frac{e^{ik_n r_1}}{r_1} \quad \text{für } r_1 \text{ groß},$$

$$\Psi_t = -e^{i\mathfrak{k}_a\mathfrak{r}_2}\varphi_0(r_1) - \sum_n \varphi_n(\mathfrak{r}_1)\,[A_{na}(\theta) - B_{na}(\theta)]\,\frac{e^{ik_n r_2}}{r_2} \quad \text{für } r_2 \text{ groß}.$$

Für die Streuung im Triplettzustand ist demnach

$$d\sigma_t = \frac{k_n}{k_a} |A_{na}(\theta) - B_{na}(\theta)|^2 \, d\Omega. \tag{106.11}$$

Für unpolarisierte Elektronenzustände ist der effektive Streuquerschnitt eines Elektrons an einem Atom unter Anregung des Atoms in den n-ten Zustand

$$d\sigma = \frac{k_n}{k_a}\left(\frac{3}{4}|A_{na} - B_{na}|^2 + \frac{1}{4}|A_{na} + B_{na}|^2\right) d\Omega.$$

In Bornscher Näherung hat man in den Formeln (106.3) und (106.6) $\Psi_a^{(+)}(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)$ durch $e^{i\mathfrak{k}_a\mathfrak{r}_1}\,\varphi_0(\mathfrak{r}_2)$ zu ersetzen. Es ergeben sich folgende Ausdrücke für die Streuamplituden:

$$A_{na}^B = -\frac{\mu e^2}{2\pi\hbar^2}\int e^{i(\mathfrak{k}_a - \mathfrak{k}_n)\mathfrak{r}_1}\, W_{n0}(\mathfrak{r}_1)\, d^3\mathfrak{r}_1,$$

mit

$$W_{n0}(\mathfrak{r}_1) = \int \varphi_n^*(\mathfrak{r}_2)\left[\frac{1}{r_{12}} - \frac{Z}{r_1}\right]\varphi_0(\mathfrak{r}_2)\, d^3\mathfrak{r}_2;$$

$$B_{na}^B = -\frac{\mu e^2}{2\pi\hbar^2}\int \varphi_n^*(\mathfrak{r}_1)\, e^{-i\mathfrak{k}_n\mathfrak{r}_2 + i\mathfrak{k}_a\mathfrak{r}_1}\left[\frac{1}{r_{12}} - \frac{Z}{r_2}\right]\varphi_0(\mathfrak{r}_2)\, d^3\mathfrak{r}_1\, d^3\mathfrak{r}_2.$$

§ 107. Die Streumatrix

Zur Untersuchung der allgemeinen Eigenschaften von Streuprozessen und Reaktionen verwendet man zweckmäßig den Streuoperator $\boldsymbol{S}$, dessen Matrixelemente die $\boldsymbol{S}$*-Matrix* oder *Streumatrix* bilden. Die Streumatrix verknüpft den

Anfangszustand eines Systems, in dem die stoßenden Teile des Systems noch unendlich weit voneinander entfernt sind, mit den Endzuständen, in denen die Reaktionsprodukte unendlich weit auseinandergeflogen sind.

$\Phi_a(-\infty)$ sei die Wellenfunktion des Anfangszustandes. Sie beschreibt die Relativbewegung der beiden Teilsysteme und deren innere Zustände zur Zeit $t = -\infty$. Der Operator $\boldsymbol{S}$ bestimmt das asymptotische Verhalten der Wellenfunktion $\Psi_a(\infty)$ außerhalb des Bereiches der Wechselwirkung, d. h. den Endzustand zur Zeit $t = \infty$ nach dem Stoß. Es ist also

$$\Psi_a(\infty) = \boldsymbol{S}\,\Phi_a(-\infty). \tag{107.1}$$

$\boldsymbol{H}$ sei der vollständige hermitesche Hamilton-Operator des Systems. Der Streuoperator $\boldsymbol{S}$ kann durch die Beziehung[1])

$$\boldsymbol{S} = \lim_{t\to\infty,\, t_0\to-\infty} \boldsymbol{u}(t, t_0) \tag{107.2}$$

definiert werden, wobei

$$\boldsymbol{u}(t, t_0) = \exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{H}(t - t_0)\right\} \tag{107.3}$$

ein unitärer Operator ist.

Die Funktion $\Psi_a(\infty)$ charakterisiert alle möglichen Streuprozesse und Reaktionen, die bei dem Stoß der Teilsysteme vor sich gehen können, wenn sich diese für $t = -\infty$ im Zustand Φ_a befunden haben. Wir bezeichnen einen der möglichen Endzustände mit Φ_b; er beschreibt die Art der auseinanderfliegenden Teilchen, ihre inneren Zustände und ihre Relativbewegung. Jede Zerfallsmöglichkeit, die durch den Index b angegeben wird, heißt *Reaktionskanal*. Der Anfangszustand und der Endzustand bei elastischer Streuung gehören zum *Eingangskanal*, alle anderen Zustände zu den *Ausgangskanälen*.

In der $\boldsymbol{S}$-Matrix-Theorie werden nur Anfangs- und Endzustände mit genügend weit voneinander entfernten Teilsystemen betrachtet, wenn man deren Wechselwirkung miteinader vernachlässigen kann. Anfangs- und Endzustand gehören daher zum kontinuierlichen Spektrum. Bei Kernreaktionen geht der Kern aus einem bestimmten Anfangszustand (der durch die Versuchsbedingungen festgelegt wird) in bestimmte Endzustände des kontinuierlichen Spektrums über.

Die Funktionen Φ_b (die als Spezialfall $b = a$ auch die Funktion Φ_a enthalten) bilden definitionsgemäß ein vollständiges orthonormiertes Funktionensystem,

---

[1]) Mit Hilfe des Hamilton-Operators $\boldsymbol{H}$ kann man die stetige Zustandsänderung von $\Phi_a(-\infty)$ bis $\Psi_a(\infty)$ verfolgen. Heisenberg äußerte die Meinung, daß eine solche genaue Beschreibung nicht nötig ist. Zur Beschreibung von Streuprozessen und Reaktionen braucht man nur das asymptotische Verhalten der Wellenfunktionen vor und nach dem Stoß zu kennen, wenn die stoßenden und die auseinanderfliegenden Teilchen frei sind. In diesem Falle kann man die Schrödinger-Gleichung und den Begriff des Hamilton-Operators nicht benutzen und die Gleichung (107.1) als Definition des Operators $\boldsymbol{S}$ verwenden. Bei diesem Vorgehen sind der Operator $\boldsymbol{S}$ und dessen Matrixelemente, aus denen man die Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen Prozesse berechnet, die Grundgrößen der Theorie. Bisher ist es auf dieser Basis nicht gelungen, eine konsequente Theorie (ohne Einführung der Schrödinger-Gleichung) aufzubauen, die sowohl die Reaktionen als auch alle gebundenen Zustände beschreiben könnte. Offensichtlich ist eine Theorie, die nur die $\boldsymbol{S}$-Matrix enthält, nicht vollständig genug.

daher ist

$$\Psi_a(\infty) = \sum_b \Phi_b \langle \Phi_b | \Psi_a \rangle . \tag{107.4}$$

Das Betragsquadrat des Entwicklungskoeffizienten $\langle \Phi_b | \Psi_a \rangle$ in (107.4) gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß sich das System für $t = \infty$ im Zustand Φ_b befindet. Unter Verwendung von (107.1) können wir diese Wahrscheinlichkeit in der Form

$$w_{ba} = |\langle \Phi_b | \boldsymbol{S} | \Phi_a \rangle|^2 \equiv |S_{ba}|^2 \equiv |\langle b | \boldsymbol{S} | a \rangle|^2 \tag{107.5}$$

schreiben. Aus der Unitarität der Operators (107.3) folgen die Unitarität des Operators $\boldsymbol{S}$ und die Unitarität der Streumatrix. Die Unitarität der $\boldsymbol{S}$-Matrix bedeutet

$$\boldsymbol{S}^\dagger \boldsymbol{S} = 1 \tag{107.6}$$

oder ausführlicher

$$\sum_b S^\dagger_{ab} S_{ba} = \sum_b |S_{ba}|^2 = 1 . \tag{107.7}$$

Die Unitaritätsbedingung für die Streumatrix (107.7) ist der Aussage äquivalent, daß die Summe aller Übergangswahrscheinlichkeiten gleich 1 ist; das kann man mit Hilfe von (107.5) leicht erkennen. Die Unitaritätsbedingung (107.7) bedeutet eine gewisse Beschränkung für die Elemente der Streumatrix.

Aus der Definition (107.2) folgt, daß die Streumatrix in den Quantenzahlen diagonal ist, die zu Integralen der Bewegung gehören; d. h., die $\boldsymbol{S}$-Matrix ist in denjenigen physikalischen Größen diagonal (Gesamtenergie, Drehimpuls u. a.), deren Operatoren mit dem Operator $\boldsymbol{H}$ vertauschbar sind.

Die Betragsquadrate der Elemente der Streumatrix $\langle b | \boldsymbol{S} | a \rangle$ geben die Übergangswahrscheinlichkeiten (107.5) aus dem Zustand a in den Zustand b an. Die Matrixelemente der Streumatrix können daher nicht von der Wahl des Koordinatensystems abhängen. Im Zusammenhang damit können die Elemente der Streumatrix nur von solchen Integralen der Bewegung abhängen, deren Werte von der Wahl des Koordinatensystems unabhängig sind. Zum Beispiel war im einfachsten Fall der elastischen Streuung von Teilchen ohne Spin (§ 98) die Streumatrix in der Quantenzahl l diagonal. Die Diagonalelemente S_l hingen nur vom Drehimpuls, aber nicht von der Quantenzahl m_l ab, die die Projektion des Drehimpulses auf die z-Achse angibt.

Wird die einfallende Welle überhaupt nicht verändert, dann sind die Matrixelemente der Streumatrix $S_{ba} = \delta_{ba}$. Deshalb beschreibt man einen Streuprozeß (und Reaktionen) normalerweise durch den Operator $\mathscr{T} = \boldsymbol{S} - \boldsymbol{1}$ mit den Matrixelementen

$$\mathscr{T}_{ba} = \begin{cases} (S - 1)_{aa} ; \\ S_{ba} \quad \text{für} \quad b \neq a . \end{cases} \tag{107.8}$$

Der neue Operator $\mathscr{T}$ ist nicht unitär. Aus der Unitaritätsbedingung für den Streuoperator $\boldsymbol{S}$ folgt

$$\mathscr{T}^\dagger \mathscr{T} = -(\mathscr{T} + \mathscr{T}^\dagger) ,$$

oder explizit

$$\sum_c \mathscr{T}^\dagger_{ac} \mathscr{T}_{cb} = -(\mathscr{T}_{ab} + \mathscr{T}^\dagger_{ab}) . \tag{107.8a}$$

Man beschreibt einen Streuprozeß und Reaktionen üblicherweise durch den effektiven Querschnitt, der als das Verhältnis der Zahl der Übergänge pro Zeiteinheit zur Stromdichte der einfallenden Teilchen (im Schwerpunktsystem) definiert ist.

Wir wollen feststellen, wie die Übergangswahrscheinlichkeit durch die Matrixelemente $\mathcal{T}_{ba}$ oder durch die Matrixelemente S_{ba} der Streumatrix ausgedrückt wird. Da die Energie ein Integral der Bewegung ist, haben wir

$$\langle b|\boldsymbol{S}-\boldsymbol{1}|a\rangle = -2\pi\mathrm{i}\,T_{ba}\,\delta(E_b-E_a); \qquad (107.9)$$

Das Matrixelement T_{ba} gehört zu den Zuständen a und b mit der gleichen Energie. T_{ba} wird daher als Matrixelement des *$\boldsymbol{T}$-Operators auf der Energieschale* bezeichnet (s. § 85). Es ist bequemer, hier den Faktor $2\pi\mathrm{i}$ einzuführen (s. u.).

Die Matrixelemente des $\boldsymbol{T}$-Operators auf der Energieschale hängen mit den Matrixelementen des Operators $\mathcal{T}$ über die Beziehung

$$\mathcal{T}_{ba} = -2\pi\mathrm{i}\,\delta(E_b-E_a)\,T_{ba} \qquad (107.9\,\mathrm{a})$$

zusammen.

Aus Gleichung (107.9) finden wir

$$S_{ba} = \langle b|a\rangle - 2\pi\mathrm{i}\,T_{ba}\,\delta(E_b-E_a) \qquad (107.10)$$

mit $\langle b|a\rangle = \delta_{ba}$. Durch Einsetzen von (107.10) in (107.5) kann man die Wahrscheinlichkeit für den Übergang aus dem Zustand a in den Zustand b berechnen:

$$w_{ba} = |S_{ba}|^2 = \langle b|a\rangle^2 + \left\{\frac{2}{\hbar}\langle b|a\rangle\,\mathrm{Im}\,T_{ba} + \frac{2\pi}{\hbar}|T_{ba}|^2\,\delta(E_b-E_a)\right\} 2\pi\hbar\,\delta(E_b-E_a).$$

In diesem Ausdruck setzen wir

$$2\pi\hbar\,\delta(E_b-E_a) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_b-E_a)\,t\right\} dt.$$

Wegen der Faktoren $\langle b|a\rangle$ und $\delta(E_b-E_a)$ in der geschweiften Klammer kann man im Integral $E_b = E_a$ setzen, und es ergibt sich

$$w_{ba} = \langle b|a\rangle^2 + \left\{\frac{2}{\hbar}\langle b|a\rangle\,\mathrm{Im}\,T_{ba} + \frac{2\pi}{\hbar}|T_{ba}|^2\delta(E_b-E_a)\right\}\int dt.$$

Die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit ist demnach

$$P_{ba} = \frac{2}{\hbar}\langle b|a\rangle\,\mathrm{Im}\,T_{ba} + \frac{2\pi}{\hbar}|T_{ba}|^2\delta(E_b-E_a). \qquad (107.11)$$

Für $b \neq a$ ist die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

$$P_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar}|T_{ba}|^2\delta(E_b-E_a). \qquad (107.11\,\mathrm{a})$$

Für $b = a$ gibt derselbe Ausdruck auch die Wahrscheinlichkeit der elastischen Streuung an (in dem vor der Formel (107.8) erläuterten Sinn).

Der Streuquerschnitt und der Querschnitt der Reaktionen ergibt sich aus (107.11) durch Division durch die Stromdichte der einfallenden Teilchen $j_a = \hbar k_a/\mu_a$. Wir bekommen also

$$\sigma_{ba} = \frac{2\pi\mu_a}{\hbar^2 k_a} |T_{ba}|^2 \delta(E_b - E_a). \tag{107.12}$$

Die Endzustände liegen im kontinuierlichen Spektrum. Wir führen die Zahl der Endzustände $\varrho(E_b)$ im Volumen V und pro Energieintervall 1 ein. Durch Integration über die Energie der Endzustände wird die Wahrscheinlichkeit für die Streuung und die Reaktionen $(a \to b)$ pro Zeiteinheit in die folgende Form gebracht:

$$P_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{ba}|^2 \varrho(E_b) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle\Phi_b|\boldsymbol{T}|\Phi_a\rangle|^2 \varrho(E_b). \tag{107.13}$$

Wir vergleichen die Formel (107.13) mit der Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit in erster Ordnung der Störungstheorie (§ 77). Bei dieser Näherung ist der Streuoperator $\boldsymbol{T}$ in (107.13) durch den Wechselwirkungsoperator $\boldsymbol{V}$ ersetzt, der den Übergang bestimmt. Dieser Grenzübergang rechtfertigt die Wahl des Faktors in (107.9).

Ein System werde durch den Hamilton-Operator $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{V}$ beschrieben; $\boldsymbol{H}_0$ sei der Operator für die unendlich weit voneinander entfernten Teile des Systems. Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit wird nach § 103 in diesem Falle durch den Ausdruck

$$P_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle\Phi_b|\boldsymbol{V}|\Psi_a^{(+)}\rangle|^2 \varrho(E_b) \tag{107.13a}$$

gegeben. Die Funktion $\Psi_a^{(+)}$ ist die Lösung der Integralgleichung

$$\Psi_a^{(+)} = \Phi_a + (E_a - \boldsymbol{H}_0 + \mathrm{i}\eta)^{-1} \boldsymbol{V}\Psi_a^{(+)}; \tag{107.14}$$

$E_a = E_b$ ist die Energie des Systems. Aus dem Vergleich von (107.13) mit (107.13a) erkennen wir, daß bis auf einen Phasenfaktor

$$\langle\Phi_b|\boldsymbol{T}|\Phi_a\rangle = \langle\Phi_b|\boldsymbol{V}|\Psi_a^{(+)}\rangle \tag{107.15}$$

ist. Jetzt führen wir durch die Beziehung

$$\Psi_a^{(+)} = \boldsymbol{\Phi}^{(+)}\Phi_a,$$

den Operator $\boldsymbol{\Phi}^{(+)}$ ein. Aus (107.14) folgt damit die Operatorgleichung

$$\boldsymbol{\Phi}^{(+)} = \boldsymbol{1} + (E_a - \boldsymbol{H}_0 + \mathrm{i}\eta)^{-1} \boldsymbol{V}\boldsymbol{\Phi}^{(+)}.$$

Um (107.15) zu erfüllen, kann man

$$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{V}\boldsymbol{\Phi}^{(+)} \tag{107.15a}$$

setzen. Der Operator $\boldsymbol{T}$ erfüllt dann die Operatorgleichung

$$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{V} + \boldsymbol{V}(E_a - \boldsymbol{H}_0 + \mathrm{i}\eta)^{-1} \boldsymbol{T}. \tag{107.16}$$

Aus (107.16) folgt

$$(E_a - \boldsymbol{H} + \mathrm{i}\eta)(E_a - \boldsymbol{H}_0 + \mathrm{i}\eta)^{-1} \boldsymbol{T} = \boldsymbol{V}$$

mit dem vollständigen Hamilton-Operator $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{V}$. Die erhaltene Operatorgleichung multiplizieren wir von links mit $(E_a - \boldsymbol{H}_0 + i\eta)\,(E_a - \boldsymbol{H} + i\eta)^{-1}$ und bekommen

$$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{V} + \boldsymbol{V}(E_a - \boldsymbol{H} + i\eta)^{-1}\,\boldsymbol{V}. \tag{107.16a}$$

Erinnert man sich an die allgemeine Gestalt der Streuamplitude (103.13), so kann man die Streuamplitude direkt durch das Matrixelement des Operators $\boldsymbol{T}$ ausdrücken. Dazu braucht man nur die Beziehung (107.15) zu verwenden; es ist

$$A_{a'a} = -\frac{\mu_a}{2\pi\hbar^2}\langle\Phi_{a'}|\boldsymbol{T}|\Phi_a\rangle. \tag{107.17}$$

Zur Berechnung des effektiven Querschnitts der Streuung und der Reaktionen hat man den expliziten Ausdruck für $\varrho(E_b)$ in die Formel (107.13) einzusetzen und durch die Stromdichte j_a der einfallenden Teilchen zu dividieren. In allen Paragraphen dieses Kapitels haben wir bisher die ebenen Wellen für die freien Teilchen auf die Stromdichte normiert, die zahlenmäßig gleich der Relativgeschwindigkeit ist, d. h.

$$\Phi_a = \varphi_a(\xi)\exp(i\mathfrak{k}_a\mathfrak{r}_a), \qquad \mathfrak{j}_a = \frac{\hbar\mathfrak{k}_a}{\mu_a},$$
$$\Phi_b = \varphi_b(\xi)\exp(i\mathfrak{k}_b\mathfrak{r}_b).$$

Die Zahl der Endzustände pro Energieintervall 1 bei der Streuung in die Richtung des Einheitsvektors $\mathfrak{n}_b$ und in den Raumwinkel $d\Omega$ ist

$$d\varrho(E_b) = \frac{\mu_b k_b\, d\Omega}{(2\pi)^3\hbar^2}.$$

Folglich haben wir

$$d\sigma_{ba} = j^{-1}\,dP_{ba}^{(\mathrm{str})} = \frac{\mu_a\mu_b k_b}{(2\pi\hbar^2)^2 k_a}|\langle\Phi_b|\boldsymbol{T}|\Phi_a\rangle|^2\,d\Omega. \tag{107.18}$$

Die Funktionen Φ_a und Φ_b der stoßenden und der auseinanderfliegenden Teilchen seien auf eine δ-Funktion im Energieraum normiert:

$$|aE_a\mathfrak{n}_a\rangle = \left(\frac{k_a\mu_a}{8\pi^3\hbar^2}\right)^{1/2}\Phi_a,$$

$$|bE_b\mathfrak{n}_b\rangle = \left(\frac{k_b\mu_b}{8\pi^3\hbar^2}\right)^{1/2}\Phi_b.$$

Der effektive Querschnitt der Streuung und der Reaktionen (107.18) erhält damit die einfache Gestalt

$$d\sigma_{ba} = \frac{(2\pi)^4}{k_a^2}\langle bE_b\mathfrak{n}_b|\boldsymbol{T}|aE_a\mathfrak{n}_a\rangle|^2\,d\Omega, \quad E_b = E_a. \tag{107.19}$$

In der Formel (107.19) wird der Anfangszustand durch die Gesamtenergie E_a und den Einheitsvektor $\mathfrak{n}_a$ in Fortpflanzungsrichtung der einfallenden Teilchen gegeben. Die Zusammensetzung der Teilchen und ihre Zustände werden durch den Buchstaben a gekennzeichnet.

In kugelsymmetrischen Feldern ist der Bahndrehimpuls für Teilchen ohne Spin ein Integral der Bewegung. Man gibt deshalb die Anfangszustände zweckmäßig durch Partialwellen mit bestimmten Werten der Quantenzahl l an. Das geschieht einfach durch die Transformation

$$\langle b E_b \mathfrak{n}_b | \boldsymbol{T} | a E_a \mathfrak{n}_a \rangle = \sum_{lm} \langle b E_b \mathfrak{n}_b | \boldsymbol{T} | a E_a l m \rangle \langle l m | \mathfrak{n}_a \rangle \tag{107.20}$$

mit der Transformationsfunktion (s. § 27)

$$\langle l m | \mathfrak{n}_a \rangle = Y^*_{lm}(\mathfrak{n}_a). \tag{107.20a}$$

Legt man die z-Achse in Richtung des Vektors $\mathfrak{n}_a$, dann ist

$$Y_{lm}(\mathfrak{n}_a) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\, \delta_{0m}.$$

Einsetzen von (107.20) in (107.19) ergibt

$$\mathrm{d}\sigma_{ba} = \frac{4\pi^3}{k_a^2} \left| \sum_l \sqrt{2l+1}\, \langle b E_b \mathfrak{n}_b | \boldsymbol{T} | a E_a l 0 \rangle \right|^2 \mathrm{d}\Omega, \quad E_b = E_a.$$

Ferner beachten wir, daß die Matrixelemente des Operators $\boldsymbol{T}$ für ein kugelsymmetrisches Feld in den Quantenzahlen l und m diagonal sind, und bekommen

$$\langle b E_a \mathfrak{n}_b | \boldsymbol{T} | a E_a l 0 \rangle = \langle \mathfrak{n}_b | l 0 \rangle\, \langle b E_a l 0 | \boldsymbol{T} | a E_a l 0 \rangle = Y_{l0}(\mathfrak{n}_b) \langle b | \boldsymbol{T}_l | a \rangle,$$

mit

$$\langle b | \boldsymbol{T}_l | a \rangle = \langle b E_a l 0 | \boldsymbol{T} | a E_a l 0 \rangle.$$

Diesen Ausdruck setzen wir in die vorhergehende Formel ein und finden

$$\mathrm{d}\sigma_{ba} = \frac{4\pi^3}{k_a^2} \left| \sum_l \sqrt{2l+1}\, Y_{l0}(\mathfrak{n}_b)\, \langle b | \boldsymbol{T}_l | a \rangle \right|^2 \mathrm{d}\Omega. \tag{107.21}$$

Nach Integration über alle Emissionsrichtungen und unter Beachtung der Orthogonalität der Funktionen Y_{l0} ergibt sich als integraler Querschnitt der Streuung und der Reaktionen

$$\sigma_{ba} = \frac{4\pi^3}{k_a^2} \sum_l (2l+1) |\langle b | \boldsymbol{T}_l | a \rangle|^2. \tag{107.22}$$

Nun führen wir durch die Beziehung

$$\langle b | \boldsymbol{S} | a \rangle = S^E_{ba}\, \delta(E_b - E_a) \tag{107.23}$$

die Streumatrix $\boldsymbol{S}^E$ auf der Energieschale ein. Aus der Gleichung (107.9) ergibt sich damit ein Zusammenhang zwischen den Matrixelementen des Operators $\boldsymbol{T}$ und der Streumatrix:

$$S^{El}_{ba} - \delta_{ba} = -2\pi \mathrm{i}\, \langle b | \boldsymbol{T}_l | a \rangle.$$

Diesen Ausdruck verwenden wir in (107.22) und bekommen als integralen Querschnitt der Streuung und der Reaktionen

$$\sigma_{ba} = \frac{\pi}{k_a^2} \sum_l (2l+1) |S^{El}_{ba} - \delta_{ba}|^2. \tag{107.24}$$

Aus dem differentiellen Querschnitt (107.21) wird dabei

$$d\sigma_{ba} = \frac{\pi}{k_a^2} \left| \sum_l \sqrt{(2l+1)}\, Y_{l0}(\mathfrak{n}_b)\,(S_{ba}^{El} - \delta_{ba}) \right|^2 d\Omega. \tag{107.25}$$

Die Summe aller Reaktionsquerschnitte σ_{ba} über alle möglichen Kanäle $b \neq a$ ist der *totale Reaktionsquerschnitt* und wird mit dem Buchstaben σ_r bezeichnet. Es ist also

$$\sigma_r = \sum_{b(b \neq a)} \sigma_{ba} = \frac{\pi}{k_a^2} \sum_{b \neq a} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |S_{ba}^{El}|^2. \tag{107.26}$$

Aus (107.24) folgt für den integralen Querschnitt der elastischen Streuung

$$\sigma_e \equiv \sigma_{aa} = \frac{\pi}{k_a^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |S_{aa}^{El} - 1|^2. \tag{107.27}$$

Die Unitaritätsbedingung für die Streumatrix kann in der Form

$$\sum_{b(b \neq a)} |S_{ba}^{El}|^2 + |S_{aa}^{El}|^2 = 1 \tag{107.28}$$

geschrieben werden. Der totale Reaktionsquerschnitt (107.28) kann daher durch das Matrixelement S_{aa}^{El} ausgedrückt werden, das allein zum Eingangskanal gehört:

$$\sigma_r = \frac{\pi}{k_a^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\,(1 - |S_{aa}^{El}|^2). \tag{107.29}$$

Ist nur elastische Streuung möglich, dann ist $S_{ba}^{El} = 0$ für $b \neq a$. Aus (107.28) folgen daher $|S_{aa}^{El}|^2 = 1$ und $S_{aa}^{El} = \exp(2i\delta_l)$, wenn δ_l die reellen Streuphasen sind. Können auch inelastische Streuung und Reaktionen vorkommen, dann sind einige Matrixelemente $S_{ba}^{El} \neq 0$ und $|S_{aa}^{El}|^2 < 1$. Mit $S_{aa}^{El} = \eta_l e^{2i\delta_l}$ wird

$$\sigma_r = \frac{\pi}{k_a^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\,(1 - \eta_l^2). \tag{107.29a}$$

Weiter bekommen wir aus (107.27)

$$\sigma_e = \frac{\pi}{k_a^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\,(1 + \eta_l^2 - 2\eta_l \cos 2\delta_l). \tag{107.30}$$

Für $\eta_l = 0$ nimmt der partielle Reaktionsquerschnitt σ_r^l seinen größten Wert $(\sigma_r^l)_{\max} = (2l+1)\frac{\pi}{k_a^2}$ an. Der partielle Querschnitt der elastischen Streuung ist dabei genauso groß. Für $\eta_l = 1$, $\delta_l = \pi/2$ erreicht der partielle Querschnitt der elastischen Streuung seinen größten Wert

$$(\sigma_e^l)_{\max} = \frac{4(2l+1)\pi}{k_a^2}. \quad \text{Dabei ist} \quad \sigma_r^l = 0.$$

Wir wenden uns wieder dem Ausdruck (107.11) für die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit zu. Wir summieren diesen Ausdruck über alle möglichen Zustände b (einschließlich a) und erhalten unter Verwendung von $\sum_b w_{ba} = 1$

$$O = \frac{2}{\hbar} \operatorname{Im} T_{aa} + \frac{2\pi}{\hbar} \sum_b |T_{ba}|^2 \, \delta(E_b - E_a).$$

Nach (107.11a) ist der zweite Summand in dieser Gleichung die auf die Zeiteinheit bezogene Gesamtwahrscheinlichkeit P_a für Streuung und Reaktionen aus dem Zustand „a" in alle möglichen Zustände mit derselben Energie. Die Gesamtwahrscheinlichkeit für Streuung und Reaktionen pro Zeiteinheit wird also über die einfache Beziehung

$$P_a \equiv \sum_b \frac{2\pi}{\hbar} |T_{ba}|^2 \, \delta(E_b - E_a) = -\frac{2}{\hbar} \operatorname{Im} T_{aa}$$

durch den Imaginärteil des Diagonalelementes der Matrix T_{ba} ausgedrückt. Diese Gleichung dividieren wir durch die Stromdichte der einfallenden Teilchen $\hbar k_a/\mu_a$ und verwenden die Gleichung (107.12) für den Reaktions- und Streuquerschnitt sowie die Streuamplitude (107.17). So können wir den totalen Querschnitt σ durch den Imaginärteil der Amplitude der Vorwärtsstreuung ausdrücken:

$$\sigma = \sum_b \sigma_{ba} = \frac{4\pi}{k_a} \operatorname{Im} A_{aa}. \tag{107.31}$$

Diese Beziehung ist das sogenannte *optische Theorem*. Der Spezialfall dieses Theorems, daß nur elastische Streuung vorhanden ist, wurde in § 98 behandelt.

Am Anfang dieses Paragraphen ist bereits bemerkt worden, daß die $\boldsymbol{S}$-Matrix in denjenigen physikalischen Größen diagonal ist, die mit dem Hamilton-Operator des Systems kommutieren. Der mathematische Ausdruck für diese Eigenschaft ist

$$\left.\begin{aligned} &\boldsymbol{S} = \boldsymbol{U}^{-1}\boldsymbol{S}\boldsymbol{U}, \quad \text{wenn} \quad [\boldsymbol{U}, \boldsymbol{H}] = 0 \quad \text{gilt} \\ &\text{oder ausführlicher} \\ &\langle b|\boldsymbol{S}|a\rangle = \langle \boldsymbol{U}b|\boldsymbol{S}|\boldsymbol{U}a\rangle. \end{aligned}\right\} \tag{107.32}$$

Aus (107.32) ergeben sich zwei Arten von Folgerungen: *a)* Auswahlregeln für Reaktionen und Streuung und *b)* einige Hinweise auf die Struktur der Streumatrix oder der Streuamplitude.

Die *Auswahlregeln für Reaktionen und Streuung* kann man allgemein in der Behauptung zusammenfassen: Im Anfangs- und im Endzustand müssen die Eigenwerte aller Operatoren erhalten bleiben, die mit dem Hamilton-Operator des Systems vertauschbar sind. Aus den Auswahlregeln ergeben sich einige sehr nützliche Aussagen über den Ablauf von Reaktionen. Wir wollen das an zwei Beispielen deutlich machen.

a) Bildung zweier Neutronen beim Einfang eines langsamen π-Mesons durch ein Deuteron. Das Anfangsstadium dieser Reaktion ist die Bildung eines π-mesischen Atoms im 1s-Zustand. Der Spin des Deuterons ist 1, der Spin des π^--Mesons Null; der Gesamtdrehimpuls im Anfangszustand ist also gleich 1. Sie Parität ist gleich der inneren Parität des π-Mesons (die innere Parität des Protons und des Neutrons

werden als gleich angenommen). Im Endzustand sind zwei Neutronen gebildet worden. Ein System aus zwei Neutronen kann sich nach dem Pauli-Prinzip (s. § 87) in den folgenden (unter Beachtung des Spins) antisymmetrischen Zuständen befinden:

$$^1S_0, \quad ^3P_0, \quad ^3P_1, \quad ^3P_2, \quad ^1D_2, \quad \ldots$$

Der Gesamtdrehimpuls und die Parität ändern sich nach den Auswahlregeln bei der Reaktion nicht. Da der Gesamtdrehimpuls im Anfangszustand gleich 1 war, kann von den möglichen angegebenen Zuständen eines Systems aus zwei Neutronen bei der betreffenden Reaktion nur derjenige mit dem Gesamtspin 1 vorkommen. Dieser Zustand ist der $^3P_1$-Zustand, d. h. der Zustand mit $L = S = J = 1$. Wegen $L = 1$ hat dieser Zustand negative Parität. Der Anfangszustand der Reaktion muß daher ebenfalls negative Parität haben. Das ist nur möglich, wenn die innere Parität des π^--Mesons negativ ist. Die Reaktionen $\pi^- + d \to 2\mathrm{n}$, die bei niedrigen Energien ablaufen (Experimente von PANOFSKY [70]), ergeben also, daß das π^--Meson ein pseudoskalares Teilchen ist.

b) Der Be_8-Zerfall in zwei α-Teilchen. Gegenwärtig ist gut bekannt, daß der Berylliumkern Be_8 ein instabiler Kern ist und in einer Zeit von 10^{-16} s in zwei α-Teilchen zerfällt. Durch die Reaktion $p + Li_7 \to Be_8^*$ bei einer Protonenenergie von etwa 0,4 MeV wird ein angeregter Berylliumkern Be_8^* mit der Anregungsenergie $\sim$ 17,6 MeV gebildet. Dieser angeregte Kern zerfällt solange nicht in zwei α-Teilchen, bis er seine Anregungsenergie in Form von zwei γ-Quanten (M1-Strahlung) emittiert hat und in den Grundzustand übergegangen ist. Man kann mit den Auswahlregeln leicht erklären, warum das angeregte Be_8^* nicht in zwei α-Teilchen zerfallen kann. Das angeregte Niveau des Be_8^* mit der Anregungsenergie 17,6 MeV hat den Drehimpuls 1 und positive Parität. Ein System aus zwei α-Teilchen hat nur Zustände mit geraden Drehimpulsen: $0, 2, 4, \ldots$; denn der Spin eines α-Teilchens ist Null und die symmetrische Wellenfunktion für ein System aus zwei α-Teilchen kann nur gerade Werte für den Bahndrehimpuls der Relativbewegung der beiden Teilchen haben. Durch die Emission des γ-Quants geht das Beryllium in den Grundzustand mit dem Drehimpuls 0 über und zerfällt sofort in zwei α-Teilchen.

Aus der Gleichung (107.32) folgt ferner, daß die $\boldsymbol{S}$-Matrix (und die Streuamplitude) gegenüber denselben Transformationen invariant sein muß, gegenüber denen $\boldsymbol{H}$ invariant ist. Wirken zum Beispiel in einem System Kernkräfte und elektromagnetische Kräfte, dann ist der Operator $\boldsymbol{H}$ gegenüber räumlichen Drehungen und Spiegelungen invariant. Die Streuamplitude muß demnach ein Skalar sein. Bei der Wechselwirkung von Nukleonen mit Kernen des Spins Null oder bei der Streuung von π-Mesonen an Nukleonen wird der Zustand des Systems durch die Spinmatrix σ, den ursprünglichen Wellenzahlvektor k_a und durch den Wellenzahlvektor k_b im Endzustand festgelegt. Aus diesen Größen kann man den folgenden Skalar bilden:

$$A + B\sigma\,[\mathfrak{k}_a \times \mathfrak{k}_b]. \tag{107.33}$$

A und B sind darin Funktionen der Skalare $\mathfrak{k}_a^2$, $\mathfrak{k}_b^2$ und $(\mathfrak{k}_a\mathfrak{k}_b)$, d. h. Funktionen der Energie der Relativbewegung und des Kosinus des Streuwinkels. (107.33) ist folglich die allgemeinste Gestalt der Streuamplitude für Teilchen mit dem Spin 1/2 bei der Streuung an Teilchen mit dem Spin Null.

§ 108*. Zeitumkehr und detailliertes Gleichgewicht

Der Hamilton-Operator ist bei allen Problemen der Streutheorie gegen eine Änderung des Vorzeichens der Zeit invariant, d. h. invariant gegen die Vertauschung von Zukunft und Vergangenheit. Aus der Invarianz des Hamilton-Operators bei Vorzeichenänderung der Zeit ergeben sich sehr allgemeine Beziehungen zwischen den Übergangswahrscheinlichkeiten und den effektiven Querschnitten der direkten und der inversen Prozesse.

Alle physikalischen Größen kann man in bezug auf die Zeitumkehr, $t \to -t$, in zwei Klassen einteilen. Zu der einen Klasse gehören alle physikalischen Größen, die sich bei Zeitumkehr nicht ändern. Solche Größen sind die Koordinaten eines Punktes, die Gesamtenergie, die kinetische Energie u. a., die die Zeit nur in geraden Potenzen enthalten. Zur anderen Klasse gehören Geschwindigkeit, Impuls, Drehimpuls, Spindrehimpuls und alle anderen physikalischen Größen, die die Zeit in ungeraden Potenzen enthalten.

Sehen wir uns die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \psi_a}{\partial t} = \boldsymbol{H}\psi_a \tag{108.1}$$

für die zeitliche Änderung eines Zustandes ψ_a an. Mit ψ_{-a} wollen wir die Wellenfunktion des Zustandes bezeichnen, der sich aus dem Zustand ψ_a durch Zeitumkehr ergibt. Im Zustand mit der Funktion ψ_{-a} haben alle physikalischen Größen der ersten Klasse dieselben Werte wie im Zustand ψ_a, die physikalischen Größen der zweiten Klasse haben das entgegengesetzte Vorzeichen.

Wir wollen jetzt den Operator $\boldsymbol{\Theta}$ für die Zeitumkehr suchen, der die Wellenfunktion ψ_a in die Funktion ψ_{-a} überführt. Definitionsgemäß erfüllt die Funktion ψ_{-a} die Schrödinger-Gleichung

$$-i\hbar \frac{\partial \psi_{-a}}{\partial t} = \boldsymbol{H}\psi_{-a}, \tag{108.2}$$

da der Operator $\boldsymbol{H}$ gegenüber Zeitumkehr invariant ist. Die zu (108.1) konjugiert komplexe Gleichung ist

$$-i\hbar \frac{\partial \psi_a^*}{\partial t} = \boldsymbol{H}^*\psi_a^*. \tag{108.3}$$

Falls es einen unitären Operator $\boldsymbol{O}$ gibt, der der Bedingung

$$\boldsymbol{O}\boldsymbol{H}^* = \boldsymbol{H}\boldsymbol{O}, \quad \boldsymbol{O}^\dagger\boldsymbol{O} = \boldsymbol{1} \tag{108.4}$$

genügt, dann erhalten wir

$$-i\hbar \frac{\partial(\boldsymbol{O}\psi_a^*)}{\partial t} = \boldsymbol{H}\boldsymbol{O}\psi_a^*,$$

indem wir den Operator $\boldsymbol{O}$ von links auf beide Seiten von (108.3) anwenden. Der Vergleich dieser Gleichung mit (108.2) liefert

$$\psi_{-a} = \boldsymbol{O}\psi_a^* = \boldsymbol{O}\boldsymbol{K}\psi_a = \boldsymbol{\Theta}\psi_a. \tag{108.5}$$

Der Operator $\boldsymbol{\Theta}$ für die Zeitumkehr, der die Funktion ψ_a in die Funktion ψ_{-a} überführt, ist demnach

$$\boldsymbol{\Theta} = \boldsymbol{O}\boldsymbol{K}. \tag{108.6}$$

Der Operator $\boldsymbol{K}$ bewirkt die komplexe Konjugation; $\boldsymbol{O}$ ist der Operator, der die Operatorgleichung (108.4) erfüllt.

Der Operator $\boldsymbol{K}$ für die komplexe Konjugation ist ein *antilinearer Operator*, weil seine Anwendung auf die Funktion $\sum_i a_i \psi_i$ bedeutet

$$\boldsymbol{K} \sum a_i \psi_i = \sum a_i^* \boldsymbol{K} \psi_i. \tag{108.7}$$

Ferner genügt der Operator $\boldsymbol{K}$ der Bedingung

$$|\langle \boldsymbol{K}\psi | \boldsymbol{K}\Phi \rangle| = |\langle \psi^* | \Phi^* \rangle| = |\langle \psi | \Phi \rangle|, \tag{108.8}$$

d. h., er läßt den absoluten Betrag des Skalarproduktes zweier beliebiger Funktionen unverändert und ändert daher auch die Normierungsbedingung der Wellenfunktionen nicht. Operatoren mit den beiden Eigenschaften (108.7) und (108.8) heißen *antiunitäre* Operatoren. Das Produkt eines unitären und eines antiunitären Operators ist ein antiunitärer Operator. Der Operator $\boldsymbol{\Theta}$ (108.6) für die Zeitumkehr ist also ein antiunitärer Operator. Die explizite Gestalt des Operators für die Zeitumkehr hängt vom Hamilton-Operator des Systems und von der Darstellung ab, in der die Wellenfunktion gegeben ist. Wir wollen uns jetzt einzelne Beispiele ansehen.

a) Der Hamilton-Operator $\boldsymbol{H}$ *beschreibe Teilchen ohne Spin, und es sei kein elektromagnetisches Feld vorhanden.* In diesem Falle ist der Hamilton-Operator reell, $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}^*$. Wie man leicht sieht, ist der Operator für die Zeitumkehr in der Ortsdarstellung $\boldsymbol{\Theta} = \boldsymbol{K}$. Tatsächlich erfüllt $\boldsymbol{O} = 1$ die Bedingung (108.4), wenn $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}^*$ ist.

Nach der allgemeinen Regel müssen die Operatoren wie $\boldsymbol{F}_{-a} = \boldsymbol{\Theta}\boldsymbol{F}_a\boldsymbol{\Theta}^{-1}$ transformiert werden, wenn die Funktionen nach (108.5) transformiert werden.

Für $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}$ und $\mathfrak{p} = -i\hbar\nabla$ haben wir daher

$$\mathfrak{r}_{-a} = \boldsymbol{K}\mathfrak{r}_a\boldsymbol{K}^{-1} = \mathfrak{r}_a, \quad \mathfrak{p}_{-a} = \boldsymbol{K}(-i\hbar\nabla)\,\boldsymbol{K}^{-1} = i\hbar\nabla = -\mathfrak{p}_a.$$

Wie erwartet bleibt der Ortsoperator unverändert, und der Impulsoperator ändert sein Vorzeichen bei Zeitumkehr.

In der Impulsdarstellung sind $\mathfrak{r} = i\hbar\nabla_{\mathfrak{p}}$ und $\mathfrak{p} = \mathfrak{p}$. In diesem Falle ist der Operator $\boldsymbol{\Theta}$ für die Zeitumkehr nicht einfach gleich dem Operator $\boldsymbol{K}$, und man muß $\boldsymbol{\Theta} = \boldsymbol{O}_{\mathfrak{p}}\boldsymbol{K}$ setzen; der Operator $\boldsymbol{O}_{\mathfrak{p}}$ soll $\mathfrak{p}$ in $-\mathfrak{p}$ überführen. Jetzt ist $\boldsymbol{O}_{\mathfrak{p}}\boldsymbol{H}^* = \boldsymbol{H}\boldsymbol{O}_{\mathfrak{p}}$ (in der Impulsdarstellung ist $\boldsymbol{H}^* \neq \boldsymbol{H}$) und somit

$$\mathfrak{r}_{-a} = \boldsymbol{O}_{\mathfrak{p}}\boldsymbol{K}(i\hbar\nabla_{\mathfrak{p}})\,(\boldsymbol{O}_{\mathfrak{p}}\boldsymbol{K})^{-1} = i\hbar\nabla_{\mathfrak{p}} = \mathfrak{r}_a,$$

$$\mathfrak{p}_{-a} = \boldsymbol{O}_{\mathfrak{p}}\boldsymbol{K}(\mathfrak{p})\,(\boldsymbol{O}_{\mathfrak{p}}\boldsymbol{K})^{-1} = -\mathfrak{p}_a.$$

b) Der Hamilton-Operator enthalte die Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld, das durch das Vektorpotential $\mathfrak{A}$ beschrieben wird. Zum Beispiel ist

$$\boldsymbol{H} = \frac{1}{2M}\left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\,\mathfrak{A}\right)^2 + V(\mathfrak{r}).$$

In der Ortsdarstellung sind $\mathfrak{p} = -i\hbar\nabla$ und $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}$, daher ist die Beziehung (108.4) erfüllt, wenn der Operator $\boldsymbol{O} = \boldsymbol{O}_{\mathfrak{A}}$ das Vektorpotential $\mathfrak{A}$ in $-\mathfrak{A}$ überführt. In diesem Falle sind $\boldsymbol{\Theta} = \boldsymbol{O}_{\mathfrak{A}}\boldsymbol{K}$ und $\mathfrak{r}_{-a} = \mathfrak{r}_a$, $\mathfrak{p}_{-a} = -\mathfrak{p}_a$. In der Impulsdarstellung sind $\mathfrak{p} = \mathfrak{p}$ und $\mathfrak{r} = i\hbar\nabla_{\mathfrak{p}}$, daher ist $\boldsymbol{\Theta} = \boldsymbol{O}_{\mathfrak{A}}\boldsymbol{O}_{\mathfrak{p}}\boldsymbol{K}$ mit dem oben definierten Operator $\boldsymbol{O}_{\mathfrak{p}}$.

c) Der Hamilton-Operator enthalte Spin-Operatoren, zum Beispiel

$$\boldsymbol{H} = \frac{1}{2M}\left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 - \frac{e\hbar\vec{\boldsymbol{\sigma}}}{2Mc}\operatorname{rot}\mathfrak{A} + V(\mathfrak{r}).$$

In diesem Falle ist zur Erfüllung der Operatorgleichung (108.4) in der Ortsdarstellung $\boldsymbol{O} = \boldsymbol{O}_{\mathfrak{A}}\boldsymbol{O}_{\sigma}$ notwendig. $\boldsymbol{O}_{\mathfrak{A}}$ ist der oben definierte Operator für die Transformation $\mathfrak{A} \to -\mathfrak{A}$; $\boldsymbol{O}_{\sigma}$ ist ein Spinoperator, der die Operatorgleichung

$$\boldsymbol{O}_{\sigma}\vec{\boldsymbol{\sigma}}^* = -\vec{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{O}_{\sigma}$$

erfüllt. Verwendet man für die $\boldsymbol{\sigma}$-Matrizen die Darstellung

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

dann ist $\boldsymbol{O}_{\sigma} = i\boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$, und somit

$$\boldsymbol{\Theta} = i\boldsymbol{O}_A\boldsymbol{\sigma}_y\boldsymbol{K}. \tag{108.9}$$

Wie man sich leicht überzeugen kann, ändert die Spinmatrix $i\boldsymbol{\sigma}_y$ im Operator für die Zeitumkehr bei der Anwendung auf die Wellenfunktion eines Zustandes mit einer bestimmten Spinprojektion auf die z-Achse das Vorzeichen dieser Projektion:

$$i\boldsymbol{\sigma}_y\chi_{1/2,\,1/2} = -\chi_{1/2,\,-1/2}, \quad i\boldsymbol{\sigma}_y\chi_{1/2,\,-1/2} = \chi_{1/2,\,1/2}.$$

Der Operator für die Zeitumkehr für Teilchen mit dem Spin 1/2 erfüllt also nach (108.9) die Gleichung $\boldsymbol{\Theta}^2 = -1$.

Für ein System aus n Teilchen mit dem Spin 1/2 erhält man den Operator für die Zeitumkehr durch eine einfache Verallgemeinerung aus (108.9)

$$\boldsymbol{\Theta}_n = \boldsymbol{O}_A i^n \boldsymbol{\sigma}_{1y}\boldsymbol{\sigma}_{2y} \ldots \boldsymbol{\sigma}_{ny}\boldsymbol{K}. \tag{108.9a}$$

Die zweifache Anwendung des Operators für die Zeitumkehr wird durch den Operator $\boldsymbol{\Theta}_n^2 = (-1)^n$ realisiert, wenn n die Zahl der Teilchen im System ist. Aus diesem Ergebnis kann man einen sehr wichtigen Schluß über den möglichen Grad der Entartung von Energieniveaus stationärer Zustände von Systemen in einem beliebigen elektrischen Feld (ohne äußeres Magnetfeld) ziehen.

Der Hamilton-Operator eines Systems, auf das kein äußeres Magnetfeld wirkt, ist gegenüber Zeitumkehr invariant. Die Funktion ψ beschreibe den stationären Zustand mit der Energie E. Die Wellenfunktion $\boldsymbol{\Theta}_n\psi$ beschreibt dann ebenfalls einen Zustand mit derselben Energie. Unterscheiden sich ψ und $\boldsymbol{\Theta}_n\psi$ nur durch einen Phasenfaktor,

$$\boldsymbol{\Theta}_n\psi = a\psi, \tag{108.10}$$

mit $|a|^2 = 1$, dann sind die beiden Zustände identisch (es liegt keine Entartung vor). Wir wenden auf beide Seiten der Gleichung (108.10) den Operator für die Zeitumkehr an. Die rechte Seite formen wir noch weiter um und bekommen

$$\boldsymbol{\Theta}_n^2 \psi = \boldsymbol{\Theta}_n (a\psi) = a^* (\boldsymbol{\Theta}_n \psi) = a^* a \psi = \psi .$$

Auf Grund von $\boldsymbol{\Theta}_n^2 = (-1)^n$ gelangen wir zu dem Schluß, daß die Gleichung (108.10) nur für eine gerade Teilchenzahl erfüllt sein kann.

Bei einem System aus einer ungeraden Anzahl von Teilchen (und folglich mit einem halbzahligen resultierenden Spin) sind die Niveaus in einem beliebigen elektrischen Feld mindestens zweifach entartet (*Kramers*). Aus diesem Grunde kann ein äußeres elektrisches Feld die Entartung nur bei Systemen aus einer geraden Anzahl von Teilchen mit dem Spin 1/2 vollständig aufheben. Bei Systemen mit ungerader Teilchenzahl kann der Entartungsgrad höchstens auf 2 herabgesetzt werden.

Wir wollen jetzt einen Zusammenhang zwischen den Matrixelementen des direkten und des durch Zeitumkehr entstehenden Überganges herleiten. Dazu betrachten wir das Matrixelement

$$T_{-a,\,-b} \equiv \langle \Phi_{-a} | \boldsymbol{T} | \Phi_{-b} \rangle .$$

Mit der Definition (108.5) haben wir

$$\Phi_{-a} = \boldsymbol{\Theta} \Phi_a = \boldsymbol{O} \Phi_a^*, \quad \Phi_{-b} = \boldsymbol{O} \Phi_b^*$$

und folglich

$$T_{-a,\,-b} = \langle \boldsymbol{O} \Phi_a^* | \boldsymbol{T} | \boldsymbol{O} \Phi_b^* \rangle = \langle \Phi_a^* | \boldsymbol{O}^\dagger \boldsymbol{T} \boldsymbol{O} | \Phi_b^* \rangle . \tag{108.11}$$

Unter Verwendung von (107.16a), (108.4) und der Hermitezität der Operatoren $\boldsymbol{V}$ und $\boldsymbol{H}$ können wir die Beziehung

$$\boldsymbol{O}^\dagger \boldsymbol{T} \boldsymbol{O} = (\boldsymbol{T}^\dagger)^* = \widetilde{\boldsymbol{T}}$$

ableiten, deshalb ist

$$\langle \Phi_a^* | \boldsymbol{O}^\dagger \boldsymbol{T} \boldsymbol{O} | \Phi_b^* \rangle = \langle \Phi_b | \boldsymbol{T} | \Phi_a \rangle = T_{ba} .$$

Mit Hilfe dieser Gleichung erhalten wir aus (108.11) den Zusammenhang zwischen den Matrixelementen des direkten und des durch Zeitumkehr entstehenden Überganges

$$T_{ba} = T_{-a,\,-b} . \tag{108.12}$$

Aus Gleichung (107.10) folgt unter Verwendung von (108.12) eine analoge Beziehung für die Matrixelemente der Streumatrix:

$$S_{ba} = S_{-a,\,-b} . \tag{108.13}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit $a \to b$ pro Zeiteinheit wird nach (107.13) durch das Betragsquadrat der Übergangsmatrix T_{ba} und die Dichte der Endzustände $\varrho(E_b)$ ausgedrückt. Aus (108.12) folgt damit das *Reziprozitätstheorem*, das die Wahrscheinlichkeiten für den direkten und den durch Zeitumkehr entstehenden Prozeß miteinander in Verbindung bringt:

$$\frac{P_{ba}}{\varrho(E_b)} = \frac{P_{-a,\,-b}}{\varrho(E_a)} . \tag{108.14}$$

Sind die Dichten der Endzustände beider Prozesse einander gleich, dann sind auch die Wahrscheinlichkeiten für den direkten und den durch Zeitumkehr entstehenden Übergang einander gleich.

Der Hamilton-Operator sei gegenüber einer räumlichen Spiegelung $(x, y, z) \to (-x, -y, -z)$ invariant. Bei gleichzeitiger Spiegelung und Zeitumkehr ändern sich dann Impulse und Geschwindigkeiten der Teilchen nicht, die Komponenten des Drehimpulses ändern ihr Vorzeichen. In Systemen ohne Spinvariable sind deshalb die Zustände $|a\rangle$ und $|-a\rangle$ äquivalent, d. h., die Wellenfunktionen dieser Zustände können sich nur durch einen Phasenfaktor unterscheiden. In diesem Falle sind die absoluten Beträge der Matrixelemente der direkten $(a \to b)$ und der inversen $(b \to a)$ Übergänge einander gleich

$$|T_{ba}| = |T_{ab}|,$$

und die Matrixelemente der zugehörigen Streumatrix erfüllen die Gleichung $|S_{ba}| = |S_{ab}|$. Bei solchen Systemen liegt ein *detailliertes Gleichgewicht* vor, in dem die Wahrscheinlichkeiten für den direkten und den inversen Übergang pro einzelnen Endzustand gleich sind:

$$\frac{P_{ba}}{\varrho(E_b)} = \frac{P_{ab}}{\varrho(E_a)}.$$

Wird ein System auch durch die Orientierung von Spins gekennzeichnet, dann unterscheiden sich die Spinprojektionen in den Zuständen $|a\rangle$ und $|-a\rangle$ durch das Vorzeichen. In diesem Falle gilt das detaillierte Gleichgewicht nur für die über die Spinprojektionen des Anfangs- und des Endzustandes gemittelten Wahrscheinlichkeiten[1]). Dieses Gleichgewicht bezeichnet man manchmal als *halbdetailliert.*

Wir wollen jetzt voraussetzen, die den Übergang verursachende Wechselwirkung sei gegenüber räumlichen Drehungen invariant. Beim Übergang zwischen den Zuständen $|a\rangle$ und $|b\rangle$ mit den Quantenzahlen jm bleiben dann der Gesamtdrehimpuls und dessen Projektion auf eine beliebige Richtung erhalten. In diesem Falle hängen die Matrixelemente T_{ba} nicht von den magnetischen Quantenzahlen ab. Da sich jetzt die Zustände $|a\rangle$ und $|-a\rangle$ nur durch das Vorzeichen der magnetischen Quantenzahlen unterscheiden, gilt

$$|T_{ba}| = |T_{-a,-b}| = |T_{ab}|.$$

In diesem Falle gibt es also auch ein detailliertes Gleichgewicht.

In erster Bornscher Näherung ist das detaillierte Gleichgewicht für alle Systeme erfüllt. Tatsächlich haben wir in erster Bornscher Näherung

$$T_{ba}^{B} \equiv (\Phi_b|V|\Phi_a) = (\Phi_a|V|\Phi_b)^* = T_{ab}^{*(B)}$$

und demnach

$$|T_{ab}^{(B)}|^2 = |T_{ba}^{(B)}|^2.$$

Das Reziprozitätstheorem (108.13) und die Unitaritätsbedingung für die Streumatrix sind zusätzliche Bedingungen für die Matrixelemente und verringern die

[1]) Bereits BOLTZMANN hat darauf verwiesen, daß das detaillierte Gleichgewicht bei der klassischen Beschreibung von Stößen zwischen nicht kugelförmigen Molekülen verletzt werden kann.

Zahl der unabhängigen Parameter in der Streumatrix. Für Reaktionen mit N möglichen Kanälen enthält die komplexe Streumatrix $2N^2$ reelle Parameter. Wegen der Unitarität der Streumatrix und des Reziprozitätstheorems sind nur $\frac{1}{2}N(N+1)$ Parameter voneinander unabhängig. Zum Beweis dieser Behauptung schreiben wir die Streumatrix in der Form

$$\boldsymbol{S} = \frac{1 - \frac{\mathrm{i}}{2}\boldsymbol{R}}{1 + \frac{\mathrm{i}}{2}\boldsymbol{R}}. \tag{108.15}$$

Dabei ist $\boldsymbol{R}$ eine hermitesche Matrix, $\boldsymbol{R} = \boldsymbol{R}^\dagger$. Die Darstellung (108.15) ist deshalb bequem, weil dabei die Unitarität der S-Matrix automatisch erfüllt wird: $\boldsymbol{S}^\dagger = \boldsymbol{S}^{-1}$. Aus (108.15) folgt

$$\frac{\mathrm{i}}{2}\boldsymbol{R} = \frac{1-\boldsymbol{S}}{1+\boldsymbol{S}}.$$

Die hermitesche Matrix $\boldsymbol{R}$ (mit N Zeilen und Spalten) hat dieselben Symmetrieeigenschaften (108.13) wie die $\boldsymbol{S}$-Matrix. In der Darstellung des Gesamtdrehimpulses ist die Matrix $\boldsymbol{R}$ daher hermitesch und symmetrisch. Sie hat deshalb $\frac{1}{2}N(N+1)$ unabhängige reelle Parameter, die Streuung und Reaktionen vollständig bestimmen.

Zum Schluß dieses Paragraphen behandeln wir noch verschiedene äquivalente Ausdrücke für die Übergangswahrscheinlichkeiten und die Streuquerschnitte. Wie in § 107 gezeigt worden ist, sind die Übergangswahrscheinlichkeiten und die Querschnitte der Reaktionen dem Quadrat des Matrixelementes

$$T_{ba} \equiv \langle \Phi_b | \boldsymbol{T} | \Phi_a \rangle \tag{108.16}$$

proportional, wenn Φ_a und Φ_b die Wellenfunktionen des Anfangs- bzw. des Endzustandes sind und der Operator $\boldsymbol{T}$ durch die Operatorgleichung

$$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{V} + \boldsymbol{V}(E_a - \boldsymbol{H}_0 + \mathrm{i}\eta)^{-1}\boldsymbol{T} \tag{108.17}$$

gegeben wird. $\boldsymbol{V}$ ist darin der Wechselwirkungsoperator, $\boldsymbol{H}_0$ der Operator für die Relativbewegung und die inneren Eigenschaften der stoßenden Teilchen. Mit Hilfe der Gleichung (107.15)

$$\boldsymbol{T}\Phi_a = \boldsymbol{V}\Psi_a^{(+)}$$

kann man dasselbe Matrixelement T_{ba} in der Form

$$T_{ba} = \langle \Phi_b | \boldsymbol{V} | \Psi_a^{(+)} \rangle \tag{108.18}$$

schreiben. Die Wellenfunktion $\Psi_a^{(+)}$ erfüllt dabei die Integralgleichung

$$\Psi_a^{(+)} = \Phi_a + (E_a - \boldsymbol{H}_0 + \mathrm{i}\eta)^{-1}\boldsymbol{V}\Psi_a^{(+)} \tag{108.19}$$

für eine auslaufende Streuwelle bei einfallender Welle Φ_a.

Wir führen jetzt durch

$$\Phi_b \boldsymbol{T} = \Psi_b^{(-)}\boldsymbol{V} \tag{108.20}$$

die Funktion $\Psi_b^{(-)}$ ein. Damit kann man das Matrixelement (108.16) in die Gestalt

$$T_{ba} = \langle \Psi_b^{(-)} | \boldsymbol{V} | \Phi_a \rangle \tag{108.21}$$

bringen. Wir wollen eine Gleichung für die Funktion $\Psi_b^{(-)}$ in (108.21) herleiten und den Sinn dieser Funktion suchen. Dazu multiplizieren wir (108.17) von links mit der Funktion Φ_b. Unter Benutzung von

$$\Phi_b \boldsymbol{V} (E_a - \boldsymbol{H}_0 + \mathrm{i}\eta)^{-1} = (E_a - \boldsymbol{H}_0 - \mathrm{i}\eta)^{-1} \boldsymbol{V} \Phi_b,$$

die aus der Hermitezität der Operatoren $\boldsymbol{H}_0$ und $\boldsymbol{V}$ folgt, bekommen wir

$$\Phi_b \boldsymbol{T} = \Phi_b \boldsymbol{V} + (E_a - \boldsymbol{H}_0 - \mathrm{i}\eta)^{-1} \boldsymbol{V} \Phi_b \boldsymbol{T}.$$

Mit Hilfe von (108.20) erhalten wir aus dieser Relation eine Gleichung für die Funktion $\Psi_b^{(-)}$

$$\Psi_b^{(-)} = \Phi_b + (E_a - \boldsymbol{H}_0 - \mathrm{i}\eta)^{-1} \boldsymbol{V} \Psi_b^{(-)}. \tag{108.22}$$

Jetzt erinnern wir uns an die in § 96 angestellten Überlegungen und erkennen: Die Integralgleichung (108.22) bestimmt die Wellenfunktion $\Psi_b^{(-)}$, die den Funktionen der Endzustände Φ_b entspricht und eine in das Zentrum einlaufende Welle darstellt.

Das Matrixelement T_{ba} kann also durch drei Ausdrücke definiert werden:

$$T_{ba} = \langle \Phi_b | \boldsymbol{T} \Phi_a \rangle = \langle \Phi_b | \boldsymbol{V} | \Psi_a^{(+)} \rangle = \langle \Psi_b^{(-)} | \boldsymbol{V} | \Phi_a \rangle. \tag{108.23}$$

Der Operator $\boldsymbol{T}$ erfüllt die Operatorgleichung (108.17), die Funktion $\Psi_a^{(+)}$ die Integralgleichung (108.19) und die Funktion $\Psi_b^{(-)}$ die Integralgleichung (108.22).

§ 109. Streuung langsamer Neutronen an Atomkernen

Die effektiven Streuquerschnitte bei der Streuung von Neutronen an Atomkernen werden durch die Kernkräfte bestimmt und hängen von den Eigenschaften der Kerne und der Energie der Relativbewegung von Neutron und Kern ab. Die exakte Berechnung der effektiven Streuquerschnitte ist gegenwärtig wegen der schlechten Kenntnis der Wellenfunktionen für Grund- und angeregte Zustände der Atomkerne und wegen großer mathematischer Schwierigkeiten undurchführbar. Man muß zu gewissen Vereinfachungen greifen. Eine dieser Vereinfachungen beruht auf der geringen Reichweite ($\sim 10^{-13}$ cm) der Kernkräfte. Der Bereich, in dem ein Neutron mit einem Kern wechselwirkt, stimmt praktisch mit dem Kernvolumen überein. Wir bezeichnen den kleinsten Radius, bei dem die Kernkräfte noch nicht auftreten, mit dem Buchstaben R. Gilt für k die Ungleichung $kR \ll 1$, dann sind bei der zugehörigen Energie der Relativbewegung $\hbar^2 k^2/2\mu$ nur die s-Wellen ($l = 0$) an der Streuung beteiligt. Die Ungleichung $kR \ll 1$ ist in einem relativ großen Energiebereich erfüllt (0—5 MeV). Neutronen mit diesen Energien heißen *langsame Neutronen.*

Wir wollen in erster Näherung die Spins von Neutron und Kern vernachlässigen. Außerhalb der Reichweite der Kräfte ($r \gg R$) ist die Wellenfunktion für die Relativbewegung von Neutron und Kern im s-Zustand

$$r\psi(r) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr} - S_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}, \quad S_0 \equiv S_{aa}^{E0}. \tag{109.1}$$

Diese Funktion ist auf den Strom der einfallenden Teilchen normiert, der zahlenmäßig gleich der Relativgeschwindigkeit ist. Nach (107.29) und (107.27) werden in diesem Falle der totale Reaktionsquerschnitt und der Querschnitt der elastischen Streuung über die einfachen Formeln

$$\sigma_r = \frac{\pi}{k^2}(1 - |S_0|^2), \tag{109.2}$$

$$\sigma_e = \frac{\pi}{k^2}|1 - S_0|^2 \tag{109.3}$$

durch S_0 ausgedrückt. Das Matrixelement S_0 kann man durch die dimensionslose logarithmische Ableitung der Funktion (109.1) bei $r = R$ darstellen:

$$f(E) = R\left\{\frac{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(r\psi)}{r\psi}\right\}_{r=R} = -\mathrm{i}x\frac{1 + S_0 e^{2\mathrm{i}x}}{1 - S_0 e^{2\mathrm{i}x}}, \tag{109.4}$$

mit $x \equiv kR$.

Wir trennen in der logarithmischen Ableitung Real- und Imaginärteil und setzen $f(E) = f_0 - \mathrm{i}h$. Die Auflösung der letzten Gleichung nach S_0 ergibt jetzt

$$S_0 = -e^{2\mathrm{i}x}\frac{(x - h) - \mathrm{i}f_0}{(x + h) + \mathrm{i}f_0}.$$

Diesen Ausdruck setzen wir in (109.2) und (109.3) ein und erhalten

$$\sigma_r = \frac{4\pi}{k^2}\frac{xh}{(x + h)^2 + f_0^2}, \tag{109.5}$$

$$\sigma_e = \frac{4\pi}{k^2}\left|\frac{x}{\mathrm{i}(x + h) - f_0} + e^{\mathrm{i}x}\sin x\right|^2. \tag{109.6}$$

Die Funktion $r\psi$ und ihre Ableitung müssen stetig sein, daher ist der Wert von $f(E)$ für $r = R$ durch die Verhältnisse im Innenbereich $r \leqq R$ vollständig bestimmt. Die Größen f_0 und h sind Funktionen der Energie der Relativbewegung. Für $h = 0$ sind $f = f_0$, $|S_0|^2 = 1$ und $\sigma_r = 0$, d. h., es handelt sich um rein elastische Streuung ohne irgendwelche Reaktionen.

Die Energien E_r, für die $f_0(E_r) = 0$ ist, heißen *Resonanzenergien*. Bei einer Resonanzenergie haben der Reaktionsquerschnitt (109.5) und der Querschnitt der elastischen Streuung (109.6) ihre größten (Resonanz-) Werte. Wir entwickeln $f_0(E)$ in der Nähe einer Resonanzenergie in eine Reihe nach Potenzen von $E - E_r$:

$$f_0(E) = \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_{E=E_r}(E - E_r) + \cdots.$$

Wir beschränken uns auf das erste Glied in der Entwicklung und führen die Bezeichnungen

$$\Gamma_e = -\frac{2x}{\left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)_{E=E_r}}, \quad \Gamma_r = -\frac{2h}{\left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)_{E=E_r}} \tag{109.7}$$

ein. Auf diese Weise erhält der Reaktionsquerschnitt (109.5) die Gestalt

$$\sigma_r = \frac{\pi}{k^2} \frac{\Gamma_r \Gamma_e}{(E - E_r)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2}, \tag{109.8}$$

mit $\Gamma = \Gamma_e + \Gamma_r$. In denselben Bezeichnungen lautet der Querschnitt der elastischen Streuung

$$\sigma_e = 4\pi |A_{\text{res}} + A_{\text{pot}}|^2, \tag{109.9}$$

wobei

$$A_{\text{res}} = \frac{1}{k} \frac{\frac{1}{2}\Gamma_e}{E - E_r - \frac{i}{2}\Gamma} \tag{109.10}$$

die Amplitude der *Resonanz-* oder *inneren Streuung* ist;

$$A_{\text{pot}} = \frac{1}{k} e^{ix} \sin x \tag{109.11}$$

ist die Amplitude der *äußeren* oder *Potentialstreuung*, weil dieser Teil der Streuamplitude nur vom Radius R und von der Energie der Relativbewegung abhängt. Manchmal bezeichnet man A_{pot} als Amplitude der Streuung an einer undurchdringlichen Kugel. Diese Bezeichnung hängt damit zusammen, daß der Streuquerschnitt von diesem Teil der Amplitude gleich

$$\sigma_e = 4\pi |A_{\text{pot}}|^2 = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 (kR) \approx 4\pi R^2 \tag{109.12}$$

ist. Wäre der Kern eine absolut reflektierende Kugel vom Radius R, dann würde die Wellenfunktion für $r = R$ verschwinden. In diesem Falle ist $A_{\text{res}} = 0$, und der Streuquerschnitt wird allein durch die Formel (109.12) gegeben.

Die Aufteilung der Amplitude der elastischen Streuung in zwei Teile — Amplitude der Resonanz- und Amplitude der Potentialstreuung — hängt von der Wahl von R ab und ist in gewisser Weise formal. Experimentell wird nur die Summe $A_{\text{res}} + A_{\text{pot}}$ bestimmt.

Einsetzen von (109.10) und (109.11) in (109.9) ergibt den Querschnitt der elastischen Streuung

$$\sigma_e = \frac{4\pi}{k^2} \left| \frac{\frac{1}{2}\Gamma_e}{E - E_r - \frac{i}{2}\Gamma} + e^{ikR} \sin (kR) \right|^2 . \tag{109.13}$$

Mit der Bezeichnung

$$2(E - E_r) = \Gamma \operatorname{ctg} \delta \tag{109.14}$$

wird

$$\frac{\frac{1}{2}\Gamma_e}{E - E_r - \frac{i}{2}\Gamma} = \frac{\Gamma_e}{\Gamma} \sin \delta \, e^{i\delta},$$

und (109.13) erhält die symmetrische Form

$$\sigma_e = \frac{4\pi}{k^2} \left| \frac{\Gamma_e}{\Gamma} \sin \delta \, e^{i\delta} + \sin (kR) \, e^{ikR} \right|^2 . \tag{109.15}$$

Die durch die Formel (109.14) definierte Phasenverschiebung δ ist eine Funktion der Energie. Im Falle einer isolierten Resonanz ist die Phasenverschiebung für $E \gg E_r$ $\delta \approx 0$. Nähert sich E der Resonanzenergie, so strebt die Phasenverschiebung $\delta \to \pi/2$. Beim Durchgang von E durch den Resonanzwert E_r ändert sich die Phasenverschiebung sprungartig auf $-\frac{\pi}{2}$, und bei weiterer Abnahme der Energie strebt die Phasenverschiebung erneut gegen Null.

Die erhaltenen Formeln (109.8) und (109.13) beschreiben die Streuung bei Energien in der Nähe der Resonanz E_r. In der Nähe von E_r ist die Amplitude der Resonanzstreuung bedeutend größer als die Amplitude der Potentialstreuung. Der Querschnitt der elastischen Streuung wird daher für $E \approx E_r$ näherungsweise allein durch das Betragsquadrat der Amplitude der Resonanzstreuung gegeben:

$$(\sigma_e)_{\text{res}} = \frac{\pi}{k^2} \frac{\Gamma_e^2}{(E - E_r)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} . \tag{109.16}$$

Die Formeln (109.8), (109.13) und (109.16) sind die *Breit-Wigner-Formeln* oder die *Dispersionsformeln* für ein isoliertes Resonanzniveau mit $l = 0$.

Nach (109.8) und (109.16) ist der effektive Querschnitt für $|E - E_r| = \Gamma/2$ halb so groß wie der Maximalwert. Γ ist daher die Halbwertsbreite der Resonanzkurve (für die Energieabhängigkeit des Streuquerschnittes). Man bezeichnet die Größe Γ als die *Breite des Resonanzniveaus*. Die Größe Γ_e wird als partielle Breite der elastischen Streuung der Neutronen im Eingangskanal bezeichnet, weil sie die Wahrscheinlichkeit der elastischen Streuung (109.16) bestimmt. Die Größe Γ_r ist die partielle Breite infolge einer Reaktion.

Wir wollen uns jetzt sehr einfache Fälle ansehen, für die man die logarithmische Ableitung (109.4) berechnen kann. Bei Neutronenenergien im Bereich von einigen MeV bis 40 MeV werden die Neutronen beim Stoß mit mittleren und schweren Kernen fast vollständig absorbiert, d. h., man kann den Kern für diese Neutronen als absolut schwarzen Körper ansehen. Wir wollen in grober Näherung die Bewegung des Neutrons im Kern durch die Funktion $\varphi(r)$ beschreiben. Die Bedingung, daß die Neutronen vom Kern vollständig absorbiert werden, bedeutet mathematisch die Voraussetzung, daß die Wellenfunktion φ im Kern nur aus einer einlaufenden Kugelwelle besteht

$$r\varphi = \text{const } e^{-iKr}, \tag{109.17}$$

$K^2 = k^2 + K_0^2$ ist die Wellenzahl eines Nukleons im Kern, $K_0 \sim 10^{13}\,\text{cm}^{-1}$ ist die Wellenzahl im Kern, wenn die Energie der einfallenden Teilchen Null ist. In dem betrachteten Modell (schwarzer Körper) werden die inneren Eigenschaften des Kerns durch zwei Parameter charakterisiert: durch K_0 und R.

Die logarithmische Ableitung der Wellenfunktion (109.17) auf der Kernoberfläche ist

$$f = -iX, \tag{109.18}$$

mit $X = KR$. In diesem Falle ist also die logarithmische Ableitung rein imaginär: $f_0 = 0$, $h = X$. Wir setzen diese Ausdrücke in (109.5) ein und finden

$$\sigma_r = \frac{4\pi x X}{k^2(x+X)^2} = \frac{4\pi K}{k(k+K)^2}.$$

Für $k \ll K$ erhalten wir den Näherungsausdruck

$$\sigma_r \approx \frac{4\pi}{kK} \approx \frac{\text{const}}{\sqrt{E}}.$$

Im entgegengesetzten Grenzfall, daß nur elastische Streuung möglich ist, muß man die Wellenfunktion des Neutrons im Kern als Überlagerung einer einlaufenden und einer auslaufenden Welle mit einer gewissen Phasenverschiebung 2ζ ansetzen:

$$r\varphi = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}Kr} + \mathrm{e}^{\mathrm{i}(Kr+2\zeta)}.$$

In diesem Falle ist die logarithmische Ableitung f reell

$$f = f_0 = -X \operatorname{tg}(X+\zeta). \tag{109.19}$$

Das Argument des Tangens $X + \zeta \equiv Z(E)$ hängt von der Energie der Relativbewegung von Neutron und Kern ab. Die Resonanzenergie ergibt sich aus der Bedingung $Z(E_r) = n\pi$, n ganzzahlig. In der Nähe einer Resonanzenergie ist

$$Z(E) = \frac{\pi}{D}(E - E_r),$$

mit $\pi/D \equiv (\partial Z/\partial E)_{E=E_r}$. Im Bereich der r-ten Resonanz haben wir demnach für die logarithmische Ableitung

$$f_0 = -KR \operatorname{tg}\left\{\frac{\pi}{D}(E - E_r)\right\}.$$

In einem kleinen Energiebereich kann man die E-Abhängigkeit von K vernachlässigen; wir erhalten dann aus (109.7) die Breite Γ_e für die elastische Streuung

$$\Gamma_e = \frac{2kD}{\pi K},$$

Der Querschnitt der elastischen Streuung in der Nähe einer Resonanzenergie ist dabei nach (109.16)

$$(\sigma_e)_{\text{res}} = \frac{4\pi D^2}{\pi^2 K^2(E-E_r)^2 + k^2 D^2}.$$

§ 110. Streuung polarisierter Nukleonen und Polarisation von Nukleonen bei der Streuung an Kernen mit dem Spin Null

In der Kerntheorie wird gezeigt (s. z. B. [47]), daß man die elastische Streuung von Nukleonen an Kernen durch die Einführung eines komplexen Potentials mit Spin-Bahn-Wechselwirkung

$$V(r, \boldsymbol{\sigma}) = -(1 + \mathrm{i}\zeta)\, V(r) + \frac{a}{r}\frac{\mathrm{d}V(r)}{\mathrm{d}r}\boldsymbol{\sigma}\mathfrak{L} \tag{110.1}$$

beschreiben kann; darin sind $\mathfrak{L} = -\mathrm{i}\,[\mathfrak{r}\times\nabla]$ und a eine Konstante mit der Dimension einer Länge. Der Imaginärteil des Potentials $\mathrm{i}\zeta V(r)$ beschreibt die Absorption der Nukleonen im Kern.

Wir wollen die elastische Streuung von Nukleonen an einem solchen Potential untersuchen. Die Schrödinger-Gleichung für den Streuprozeß ist

$$(\nabla^2 + k^2)\,\boldsymbol{\Psi} = \frac{2\mu}{\hbar^2}\,\boldsymbol{V}(r, \boldsymbol{\sigma})\,\boldsymbol{\Psi}\,, \tag{110.2}$$

wenn μ die reduzierte Masse von Nukleon und Kern, $\hbar^2 k^2/2\mu$ die Energie der Relativbewegung und $\boldsymbol{\Psi} = \begin{pmatrix}\psi_1(\mathfrak{r})\\ \psi_2(\mathfrak{r})\end{pmatrix}$ sind.

Die Greensche Funktion für den Operator auf der linken Seite der Gleichung (110.2) zu auslaufenden Kugelwellen ist, wie wir aus § 96 wissen,

$$G^{(+)} = -(4\pi)^{-1}\,\frac{\exp\{\mathrm{i}k|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|\}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\,.$$

Die allgemeine Lösung der Gleichung (110.2) zu dem Anfangszustand

$$\boldsymbol{\Phi}_a(\mathfrak{r}, \boldsymbol{\sigma}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathfrak{k}_a\mathfrak{r}}\,\chi_{1/2\,m_s} \tag{110.3}$$

kann daher in der Form

$$\boldsymbol{\Psi}(\mathfrak{r}) = \boldsymbol{\Phi}_a - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \frac{\exp\{\mathrm{i}k|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|\}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\,\boldsymbol{V}(r'\boldsymbol{\sigma})\,\boldsymbol{\Psi}(\mathfrak{r}')\,\mathrm{d}^3\mathfrak{r}' \tag{110.4}$$

geschrieben werden. $\chi_{1/2\,m_s}$ ist die Spinfunktion, auf die der Vektor $\boldsymbol{\sigma}$ aus den Paulischen Spinmatrizen wirkt. Dabei ist $\chi_{1/2\;1/2} = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ und $\chi_{1/2\;-1/2} = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$.

In großen Entfernungen vom Kern sind $k\,|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'| \approx kr - \mathfrak{k}_b\mathfrak{r}'$ und $\mathfrak{k}_b = k\dfrac{\mathfrak{r}}{r}$. Das asymptotische Verhalten von (110.4) ist

$$\boldsymbol{\Psi} = \boldsymbol{\Phi}_a + \mathbf{F}_{m_s}\frac{\exp(\mathrm{i}kr)}{r}\,, \tag{110.5}$$

wobei die Streuamplitude $\mathbf{F}_{m_s}$ durch das Integral

$$\mathbf{F}_{m_s} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \exp(-\mathrm{i}\mathfrak{k}_b\mathfrak{r}')\,\boldsymbol{V}(r'\boldsymbol{\sigma})\,\boldsymbol{\Psi}(\mathfrak{r}')\,\mathrm{d}^3\mathfrak{r}' \tag{110.6}$$

definiert wird. Zur Berechnung von $\mathbf{F}_{m_s}$ muß man die Lösung der Integralgleichung (110.4) kennen. Bei genügend großen Energien der Relativbewegung kann man sich auf die erste Bornsche Näherung beschränken. Wir setzen in (110.6) den Ausdruck (110.1) und $\boldsymbol{\Psi} \approx \boldsymbol{\Phi}_a$ ein und erhalten

$$\mathbf{F}_{m_s} = \{A(\theta) + \boldsymbol{\sigma}\mathfrak{n}B(\theta)\}\,\chi_{1/2\,m_s} \tag{110.7}$$

mit

$$A(\theta) = \frac{\mu(1+\mathrm{i}\zeta)}{2\pi\hbar^2}\int V(r)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathfrak{k}_a-\mathfrak{k}_b)\mathfrak{r}}\,\mathrm{d}^3\mathfrak{r} = \frac{2\mu(1+\mathrm{i}\zeta)}{\hbar^2}\int V(r)\,j_0(qr)\,r^2\,\mathrm{d}r\,; \tag{110.8}$$

$q = |\mathfrak{k}_a - \mathfrak{k}_b| = 2k \sin\frac{\theta}{2}$; $j_0(qr)$ ist die sphärische Bessel-Funktion;

$$B(\theta) = -\frac{\mu a}{2\pi\hbar^2(\mathfrak{d}\mathfrak{n})}\int \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathfrak{k}_b\mathfrak{r}}(\mathfrak{d}\mathfrak{L})\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathfrak{k}_a\mathfrak{r}}\,\mathrm{d}^3\mathfrak{r} =$$

$$= \mathrm{i}\frac{2\mu k^2 a}{\hbar^2 q}\sin\theta \int j_1(qr)\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}r^2\,\mathrm{d}r; \tag{110.9}$$

$\mathfrak{n}$ ist der Einheitsvektor senkrecht zur Streuebene, die durch die Gleichung

$$[\mathfrak{k}_a \times \mathfrak{k}_b] = \mathfrak{n}k^2\sin\theta \tag{110.10}$$

gegeben wird. Das Quadrat der Streuamplitude (110.6) gibt den differentiellen Streuquerschnitt für polarisierte Nukleonen an. Für unpolarisierte Nukleonen hat man über die beiden möglichen Polarisationszustände $m_s = 1/2, -1/2$ zu mitteln. Dann ergibt sich

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{1}{2}\sum_{m_s}|\mathbf{F}_{m_s}|^2 = |A(\theta)|^2 + |B(\theta)|^2. \tag{110.11}$$

Für $V(r) = V_0\varrho(r)$ haben wir nach (110.8) und (110.9)

$$A(\theta) = \frac{2\mu(1+\mathrm{i}\zeta)V_0}{\hbar^2}\int \varrho(r)\,j_0(qr)\,r^2\,\mathrm{d}r, \tag{110.12}$$

$$B(\theta) = \mathrm{i}\frac{2\mu V_0 a k^2\sin\theta}{\hbar^2 q}I(q), \tag{110.13}$$

mit

$$I(q) \equiv \int_0^\infty j_1(qr)\frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}r}r^2\,\mathrm{d}r. \tag{110.14}$$

Weiter verwenden wir die Gleichung $x^2 j_0(x) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(x^2 j_1(x))$ und integrieren in (110.12) einmal partiell. So bringen wir $A(\theta)$ in die Gestalt

$$A(\theta) = -\frac{2\mu}{\hbar^2 q}(1+\mathrm{i}\zeta)V_0 I(q). \tag{110.15}$$

Unter der Voraussetzung, daß man das Potential als rechteckigen Potentialtopf

$$\varrho(r) = \begin{cases} 1 & \text{für} \quad r \leqq R, \\ 0 & \text{für} \quad r > R \end{cases}$$

darstellen kann, ist

$$-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\varrho(r) = \delta(r-R).$$

In diesem Falle ergibt die Integration in (110.14) mit Hilfe des expliziten Ausdrucks für die sphärische Bessel-Funktion (s. § 35)

$$I(q) = j_1(qR)\,R^2 = \frac{\sin(qR)}{q^2} - \frac{R\cos(qR)}{q}.$$

(110.13) und (110.15) setzen wir in die Gleichung (110.11) ein und erhalten für den differentiellen Streuquerschnitt unpolarisierter Nukleonen an Kernen mit dem Spin Null

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{2\mu I(q)}{\hbar^2 q}\right)^2 \{(1+\zeta^2) + k^4 a^2 \sin^2\theta\} V_0^2.$$

Jetzt wollen wir uns mit der Streuung polarisierter Nukleonen befassen. Die Nukleonen mit der Spinprojektion parallel zur z-Achse sollen sich längs der y-Achse bewegen (Abb. 19). Werden die Nukleonen in der xy-Ebene um den Winkel θ

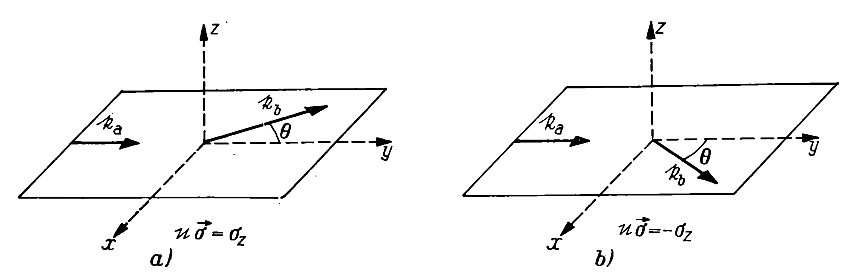


Abb. 19. Streuung polarisierter Nukleonen mit der Spinprojektion in z-Richtung

nach links abgelenkt (Abb. 19, a), dann zeigt der durch (110.10) definierte Einheitsvektor $\mathfrak{n}$ in z-Richtung, es ist also $\mathfrak{n}\vec{\sigma} = \sigma_z$. Unter Beachtung von (110.13) und (110.15) bekommen wir daher aus (110.7)

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{links}} = |\mathbf{F}_{1/2,\sigma_z}(\theta)|^2 = |A(\theta) + B(\theta)|^2 =$$
$$= \left(\frac{2\mu I(q)\,V_0}{\hbar^2 q}\right)^2 \{1 + [ak^2 \sin\theta - \zeta]^2\}. \tag{110.16}$$

Werden die Nukleonen in der yx-Ebene um den Winkel θ nach rechts abgelenkt (Abb. 19, b), dann ist der Einheitsvektor $\mathfrak{n}$ antiparallel zur z-Achse, folglich ist $\mathfrak{n}\vec{\sigma} = -\sigma_z$, und damit

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{rechts}} = |\mathbf{F}_{1/2,-\sigma_z}(\theta)|^2 = |A(\theta) - B(\theta)|^2 =$$
$$= \left(\frac{2\mu I(q)\,V_0}{\hbar^2 q}\right)^2 \{1 + [ak^2 \sin\theta + \zeta]^2\}. \tag{110.17}$$

Aus (110.16) und (110.17) folgt, daß die Intensität der Streuung polarisierter Nukleonen nach rechts oder nach links in bezug auf die Richtung des Primärstrahles verschieden ist, wenn $\zeta \neq 0$ ist. Die Nukleonen mit dem Spin parallel zur z-Achse werden mit geringerer Wahrscheinlichkeit nach links als unter demselben Winkel nach rechts gestreut. Bei der Streuung von Nukleonen mit dem Spin antiparallel zur z-Achse ist das Verhältnis zwischen den Streuwahrscheinlichkeiten nach rechts und nach links umgekehrt. Aus der Rechts-Links-Asymmetrie elastisch gestreuter Nukleonen kann man auf diese Weise auf deren Polarisation zurückschließen.

Unpolarisierte Nukleonen werden bei der Streuung an dem Potential (110.1) teilweise polarisiert. Die Größe und die Richtung der Polarisation der gestreuten Nukleonen wird durch den *Polarisationsvektor* angegeben; dieser wird durch die Gleichung

$$\mathfrak{P} = \frac{\sum\limits_{m_s} \langle \boldsymbol{\Psi}_{\text{streu}} | \vec{\sigma} | \boldsymbol{\Psi}_{\text{streu}} \rangle}{\sum\limits_{m_s} \langle \boldsymbol{\Psi}_{\text{streu}} | \boldsymbol{\Psi}_{\text{streu}} \rangle}$$

definiert. In diesem Ausdruck setzen wir $\boldsymbol{\Psi}_{\text{streu}} = \mathbf{F}_{m_s}(\theta) \frac{e^{ikr}}{r}$ ein. Unter Benutzung von (110.7) formen wir ihn dann um in

$$\mathfrak{P}(\theta) = \frac{\sum\limits_{m_s} \mathbf{F}^*_{m_s}(\theta)\, \vec{\sigma} \mathbf{F}_{m_s}(\theta)}{\sum\limits_{m_s} \mathbf{F}^*_{m_s}(\theta)\, \mathbf{F}_{m_s}(\theta)} = \mathfrak{n} \frac{A^*(\theta)\, B(\theta) + A(\theta)\, B^*(\theta)}{|A(\theta)|^2 + |B(\theta)|^2}. \tag{110.18}$$

Der Einheitsvektor $\mathfrak{n}$ wird dabei durch die Gleichung (110.10) definiert. Der Polarisationsvektor steht also immer senkrecht auf der Streuebene. Der Betrag des Polarisationsvektors ist der *Polarisationsgrad*

Gehen wir mit den Ausdrücken (110.13) und (110.15) für $A(\theta)$ und $B(\theta)$ in (110.18) ein, so bekommen wir

$$\mathfrak{P}(\theta) = -\mathfrak{n} \frac{\dfrac{2\zeta}{(1+\zeta)^2}\, a k^2 \sin\theta}{1 + \dfrac{a^2 k^4 \sin^2\theta}{1+\zeta^2}}. \tag{110.19}$$

Wie (110.19) zu entnehmen ist, ist der Polarisationsgrad bei Streuwinkeln $\theta \sim 90°$ am größten. Der Polarisationsgrad ist der Spin-Bahn-Wechselwirkung und dem Verhältnis ζ des Imaginärteils des optischen Potentials zum Realteil proportional.

Bei der elastischen Streuung ist nur dann eine Polarisation möglich, wenn die Streuamplitude (110.7) sowohl den von der Spinstellung unabhängigen Summanden $A(\theta)$ als auch den von der Spinstellung abhängigen Summanden $(\vec{\sigma}\mathfrak{n})\, B(\theta)$ enthält; das erkennt man aus (110.18).

§ 111*. Streutheorie bei Anwesenheit zweier Arten von Wechselwirkungen. Distorted wave approximation

Bei einigen Problemen der Streutheorie und der Theorie der Reaktionen kann man das Wechselwirkungspotential in zwei Summanden zerlegen. Zum Beispiel hat man bei der Wechselwirkung geladener Teilchen durch Kernkräfte neben der eigentlichen Kernwechselwirkung V_K noch die Coulomb-Wechselwirkung V_Q zwischen den stoßenden und auseinanderfliegenden Teilchen zu beachten. Beim Stoß von Nukleonen mit komplizierten Kernen kann man die Wechselwirkungsenergie als Summe eines gewissen effektiven „optischen" Potentials V_{opt}, das die elastische Streuung bestimmt, und des „Rest-" Potentials V_R darstellen. In

diesen Fällen muß man den Einfluß der beiden Teile des Potentials häufig getrennt berücksichtigen. Wir wollen sehen, ob man eine solche Trennung vornehmen kann. Dazu schreiben wir den Hamilton-Operator in der Gestalt

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{V}_A + \boldsymbol{V}_B .$$

Nach der allgemeinen Formel (107.11a) ist die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für einen Übergang aus dem Zustand $\boldsymbol{\Phi}_a$ in den Zustand $\boldsymbol{\Phi}_b$

$$P_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{ba}|^2 \, \delta(E_b - E_a),$$

mit

$$T_{ba} = \langle \boldsymbol{\Phi}_b | \boldsymbol{V}_A + \boldsymbol{V}_B | \Psi_a^{(+)} \rangle. \tag{111.1}$$

Die Wellenfunktion $\Psi_a^{(+)}$ gehört zu der einfallenden Welle $\boldsymbol{\Phi}_a$ und erfüllt die Integralgleichung

$$\Psi_a^{(+)} = \boldsymbol{\Phi}_a + (E_a - \boldsymbol{H}_0 + i\eta)^{-1} (\boldsymbol{V}_A + \boldsymbol{V}_B) \, \Psi_a^{(+)}. \tag{111.2}$$

Ferner führen wir die Wellenfunktion $\varphi^{(-)}$ ein; diese soll eine einlaufende Welle bei der Streuung allein am Feld $\boldsymbol{V}_B$ beschreiben und zum Endzustand $\boldsymbol{\Phi}_b$ gehören:

$$\varphi_b^{(-)} = \boldsymbol{\Phi}_b + (E_a - \boldsymbol{H}_0 \, i\eta)^{-1} \boldsymbol{V}_B \, \varphi_b^{(-)}. \tag{111.3}$$

Aus dieser Gleichung bestimmen wir die Funktion $\boldsymbol{\Phi}_b$ und setzen sie in (111.1) ein; so bekommen wir

$$T_{ba} = \langle \varphi_b^{(-)} | \boldsymbol{V}_A | \Psi_a^{(+)} \rangle + \\ + \langle \varphi_b^{-} | \boldsymbol{V}_B | \Psi_a^{(+)} \rangle - \langle \varphi_b^{(-)} | \boldsymbol{V}_B (E_a - \boldsymbol{H}_0 + i\eta)^{-1} (\boldsymbol{V}_A + \boldsymbol{V}_B) | \Psi_a^{(+)} \rangle.$$

In den zweiten Summanden der entstandenen Beziehung setzen wir für $\Psi_a^{(+)}$ den Ausdruck (111.2) ein und finden

$$T_{ba} = \langle \varphi_b^{(-)} | \boldsymbol{V}_A | \Psi_a^{(+)} \rangle + \langle \varphi_b^{(-)} | \boldsymbol{V}_B | \boldsymbol{\Phi}_a \rangle. \tag{111.4}$$

Weiter wird mit Hilfe der Formel (108.23)

$$\langle \varphi_b^{(-)} | \boldsymbol{V}_B | \boldsymbol{\Phi}_a \rangle = \langle \boldsymbol{\Phi}_b | \boldsymbol{V}_B | \varphi_a^{(+)} \rangle \equiv T_{ba}(B), \tag{111.5}$$

wobei die Funktion $\varphi_b^{(-)}$ die Gleichung (111.3) und $\varphi_a^{(+)}$ die Integralgleichung

$$\varphi_a^{(+)} = \boldsymbol{\Phi}_a + (E_a - \boldsymbol{H}_0 + i\eta)^{-1} \, \boldsymbol{V}_B \varphi_a^{(+)} \tag{111.6}$$

erfüllen. Das Matrixelement $T_{ba}(B)$ (111.5) bestimmt also den Übergang aus dem Zustand $\boldsymbol{\Phi}_a$ in den Zustand $\boldsymbol{\Phi}_b$ unter dem Einfluß des Operators $\boldsymbol{V}_B$ allein.

Um den physikalischen Sinn des ersten Summanden im Matrixelement (111.4) zu erkennen, formen wir die Integralgleichung (111.2) in die dazu äquivalente Relation

$$\Psi_a^{(+)} = \boldsymbol{\Phi}_a + (E_a - \boldsymbol{H}_0 - \boldsymbol{V}_A - \boldsymbol{V}_B + i\eta)^{-1} (\boldsymbol{V}_A + \boldsymbol{V}_B) \, \boldsymbol{\Phi}_a \tag{111.7}$$

um. (111.7) folgt unmittelbar aus (107.16a), wenn man $\boldsymbol{T}\boldsymbol{\Phi}_a = \boldsymbol{V}\Psi_a^{(+)}$ benutzt (im vorliegenden Falle ist $\boldsymbol{V} = \boldsymbol{V}_A + \boldsymbol{V}_B$). (111.6) kann man durch die äquivalente Gleichung

$$\varphi_a^{(+)} = \boldsymbol{\Phi}_a + (E_a - \boldsymbol{H}_0 - \boldsymbol{V}_B + i\eta)^{-1} V_B \boldsymbol{\Phi}_a \tag{111.8}$$

ersetzen. Von (111.7) ziehen wir (111.8) ab, verwenden die Operatoridentität

$$\boldsymbol{A}^{-1} - \boldsymbol{B}^{-1} \equiv \boldsymbol{A}^{-1}(\boldsymbol{B} - \boldsymbol{A})\, \boldsymbol{B}^{-1}$$

und erhalten

$$\Psi_a^{(+)} = \varphi_a^{(+)} + \\ + (E_a - \boldsymbol{H}_0 - \boldsymbol{V}_A - \boldsymbol{V}_B + \mathrm{i}\eta)^{-1} \boldsymbol{V}_A \times [\boldsymbol{\Phi}_a + (E - \boldsymbol{H}_0 - \boldsymbol{V}_B + \mathrm{i}\eta)^{-1} \boldsymbol{V}_B \boldsymbol{\Phi}_a].$$

Nach (111.8) ist der Ausdruck in der eckigen Klammer gleich $\varphi_a^{(+)}$, so daß wir die Integralgleichung

$$\Psi_a^{(+)} = \varphi_a^{(+)} + (E_a - \boldsymbol{H}_0 - \boldsymbol{V}_A - \boldsymbol{V}_B + \mathrm{i}\eta)^{-1} V_A \varphi_a^{(+)}$$

oder die dazu äquivalente Beziehung

$$\Psi_a^{(+)} = \varphi_a^{(+)} + (E_a - \boldsymbol{H}_0 - \boldsymbol{V}_B + \mathrm{i}\eta)^{-1} \boldsymbol{V}_A \Psi_a^{(+)} \tag{111.9}$$

bekommen. Die Integralgleichung (111.9) liefert die auslaufende Welle $\Psi_a^{(+)}$, die bei der Streuung der Wellen $\varphi_a^{(+)}$ an $\boldsymbol{V}_A$ entsteht; die Wellen $\varphi_a^{(+)}$ sind Lösungen der Gleichung (111.6). Das Matrixelement

$$T_{ba}(A) \equiv \langle \varphi_b^{(-)} | \boldsymbol{V}_A | \Psi_a^{(+)} \rangle \tag{111.10}$$

in (111.4) gibt daher die Wahrscheinlichkeitsamplitude für die Streuung der Wellen, die bereits am Potential $\boldsymbol{V}_B$ gestreut („verzerrt") worden sind, am Potential $\boldsymbol{V}_A$ an.

Alle oben abgeleiteten Beziehungen sind exakte Beziehungen, weil wir bei ihrer Ableitung keinerlei zusätzliche, vereinfachende Annahmen gemacht haben.

Wir ersetzen nun im Matrixelement (111.10) nach (111.9) die Funktion $\Psi_a^{(+)}$ durch deren nullte Näherung. So ergibt sich das Matrixelement

$$T_{ba}^{\mathrm{dis}}(A) = \langle \varphi_b^{(-)} | \boldsymbol{V}_A | \varphi_a^{(+)} \rangle . \tag{111.11}$$

Die in (111.11) vorgenommene Näherung bezeichnet man als „*distorted wave*" *approximation*; denn in diesem Matrixelement stehen als Funktionen des Anfangs- und des Endzustandes keine ebenen Wellen (wie in der Bornschen Näherung), sondern Lösungen der Gleichungen (111.6) und (111.3), die die „Verzerrung" der Wellenfunktionen der Anfangs- und Endzustände durch das Potential $\boldsymbol{V}_B$ enthalten. Es ist wesentlich, daß die Funktion $\varphi_b^{(-)}$ in (111.10) und (111.11), die dem Endzustand $\boldsymbol{\Phi}_b$ entspricht, eine Lösung der Integralgleichung (111.3) ist. Die Funktion $\varphi_b^{(-)}$ wird daher asymptotisch durch die Überlagerung der ebenen Welle des Endzustandes $\boldsymbol{\Phi}_b$ und einer einlaufenden Kugelwelle dargestellt, die von der Wirkung des Potentials $\boldsymbol{V}_B$ stammt.

Gehört der Operator $\boldsymbol{V}_B$ zur Coulomb-Wechselwirkung, dann ist (111.3) exakt lösbar. Das zweite Potential $\boldsymbol{V}_A$ (zum Beispiel die Kernwechselwirkung) kann dann nach der Methode der distorted wave approximation bei der Berechnung von (111.11) berücksichtigt werden; man kann es aber auch exakt behandeln, indem man die Integralgleichung (111.9) löst und den gefundenen Ausdruck für $\Psi_a^{(+)}$ in (111.10) einsetzt.

In § 100 haben wir Funktionen der Art von $\varphi_b^{(-)}$, deren asymptotischer Ausdruck aus einer ebenen Welle $\boldsymbol{\Phi}_b$ und einer vom Coulomb-Feld erzeugten einlaufenden Kugelwelle bestand, durch Lösen der äquivalenten Differentialgleichung

gewonnen. Die Funktionen $\varphi_b^{(-)}$ werden zur Berechnung des Photoeffektes an Atomen benutzt, wo man die Wechselwirkung des Elektrons mit dem Coulomb-Feld des Kerns berücksichtigen möchte; ferner werden sie in der Theorie der Kernreaktionen verwendet, wenn man die Coulomb-Wechselwirkung der Reaktionsprodukte beachten will (s. in diesem Zusammenhang auch die Arbeit von Breit und Bethe [71]).

Das vollständige Matrixelement für den Übergang $a \to b$ wird nach (111.4), (111.5) und (111.10) als Summe der Matrixelemente

$$T_{ba} = \langle \Phi_b | V_B | \varphi_a^{(+)} \rangle + \langle \varphi_b^{(-)} | V_A | \Psi_a^{(+)} \rangle$$

dargestellt. Im Spezialfall der distorted wave approximation, d. h. wenn man $\Psi_a^{(+)}$ durch die Funktion $\varphi_a^{(+)}$ ersetzt, die der Integralgleichung (111.8) genügt, haben wir

$$T_{ba}^{\mathrm{dis}} = \langle \Phi_b | V_B | \varphi_a^{(+)} \rangle + \langle \varphi_b^{(-)} | V_A | \varphi_a^{(+)} \rangle .$$

§ 112*. Dispersionsrelationen in der Streutheorie

Diejenigen Integralbeziehungen, die Real- und Imaginärteil der Streuamplitude (oder der Streumatrix) miteinander verknüpfen, heißen Dispersionsrelationen in der Streutheorie. Wir werden in diesem Paragraphen die einfachsten Dispersionsrelationen für nichtrelativistische Energien der Relativbewegung der wechselwirkenden Teilchen behandeln.

Dispersionsrelationen wurden erstmalig von Kramers und Kroning (1927) aufgestellt, als sie Integralbeziehungen zwischen Imaginär- und Realteil der dielektrischen Permeabilität eines Stoffes fanden. Am Beispiel der dielektrischen Permeabilität kann man leicht die physikalischen Voraussetzungen erklären, aus denen Dispersionsrelationen folgen. Wir werden daher kurz bei der Herleitung dieser Beziehungen verweilen.

In schwachen elektromagnetischen Feldern ist der $\mathfrak{D}$-Vektor $\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + 4\pi\mathfrak{P}$, wenn $\mathfrak{P}$ das elektrische Moment pro Volumeneinheit des Dielektrikums ist und linear von der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ abhängt. In zeitlich veränderlichen Feldern hängt der Wert von $\mathfrak{P}$ in einem gegebenen Zeitpunkt wegen der Retardierung im allgemeinen von den $\mathfrak{E}$-Werten zu allen früheren Zeiten ab. Diese Abhängigkeit wird durch die Integralbeziehung

$$\mathfrak{D}(t) = \mathfrak{E}(t) + \int_0^\infty F(\tau)\, \mathfrak{E}(t-\tau)\, d\tau \tag{112.1}$$

erfaßt. Dem Kausalitätsprinzip entsprechend wird in (112.1) nur über Zeiten, die früher als t liegen, integriert. Für isotrope Körper ist $F(\tau)$ eine solche endliche, reelle Funktion der Zeit[1]), daß das Integral in (112.1) immer konvergiert. Dieser Sachverhalt folgt daraus, daß $\mathfrak{D}(t)$ für endliches $\mathfrak{E}$ endlich sein muß und nicht von den $\mathfrak{E}$-Werten zu sehr weit zurückliegenden Zeiten abhängen darf. Für $t \to \infty$

[1]) Im allgemeinen Fall ist $F(t)$ ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe mit zeitabhängigen Komponenten.

wird also die Funktion $F(t)$ hinreichend schnell gegen Null streben. Das τ-Intervall, in dem die Funktion $F(t)$ merklich von Null verschieden ist, wird durch die Retardierung der Vorgänge bestimmt, die die elektrische Polarisierbarkeit des Dielektrikums bewirken.

Wir gehen jetzt in (112.1) zu den Fourier-Transformierten des $\mathfrak{D}$- und des $\mathfrak{E}$-Feldes über:

$$\mathfrak{D}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{D}(\omega)\, e^{-i\omega t}\, d\omega\,, \quad \mathfrak{E}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{E}(\omega)\, e^{-i\omega t}\, d\omega\,.$$

Weiter führen wir die dielektrische Permeabilität $\varepsilon(\omega)$ über die Beziehung $\mathfrak{D}(\omega) = \varepsilon(\omega)\, \mathfrak{E}(\omega)$ ein und bekommen

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \int_{0}^{\infty} F(\tau)\, e^{i\omega\tau}\, d\tau\,. \tag{112.2}$$

Diese Formel gibt die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Permeabilität an, d. h. das *Dispersionsgesetz.* Im allgemeinen ist die Funktion $\varepsilon(\omega)$ komplex. Unmittelbar aus der Definition folgt, daß sie die Gleichung

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^*(-\omega) \tag{112.3}$$

erfüllt. Trennt man Real- und Imaginärteil

$$\varepsilon(\omega) = \alpha(\omega) + i\sigma(\omega) \tag{112.4}$$

und benutzt (11.23), so ergeben sich die beiden Gleichungen

$$\alpha(-\omega) = \alpha(\omega)\,, \quad \sigma(-\omega) = -\sigma(\omega)\,. \tag{112.5}$$

Der Realteil der Dielektrizitätskonstante ist also eine gerade, der Imaginärteil eine ungerade Funktion der Frequenz.

Die Beziehung (112.2) liefert die dielektrische Permeabilität als Funktion einer reellen Veränderlichen. Wir wollen ε jetzt als Funktion einer komplexen Variablen betrachten, indem wir

$$\varepsilon(z) = 1 + \int_{0}^{\infty} F(\tau)\, e^{iz\tau}\, d\tau \tag{112.6}$$

mit $z = \omega + i\gamma$, $\gamma \geqq 0$ setzen. Für $\gamma < 0$ divergiert das Integral. Die Funktion $\varepsilon(z)$ wird daher für $\gamma < 0$ als analytische Fortsetzung der Formel (112.6) definiert.

Die Funktion $F(\tau)$ ist im ganzen Intervall $0 \leqq \tau < \infty$ endlich, deshalb hat die Funktion $\varepsilon(z)$ in der oberen z-Halbebene einschließlich der reellen Achse, d. h. für $\gamma \geqq 0$, endliche Werte. Dieses Resultat ist eine Folge des Kausalitätsprinzips, auf Grund dessen in (112.6) nur über $\tau \geqq 0$ integriert wird. Strebt z in der oberen Halbebene gegen Unendlich, dann geht die Funktion $\varepsilon(z)$ gegen 1.

Sehen wir uns nun das Integral

$$I = \int_C \frac{\varepsilon(z) - 1}{z - \omega}\, dz$$

an; die Integration darin erfolgt über einen unendlich großen geschlossenen Weg C. C verläuft in positiver Richtung längs der ganzen reellen Achse und umgeht

den Punkt $z = \omega$ auf einem infinitesimalen Kreis von Radius ϱ in der oberen Halbebene. Ein sehr großer Halbkreis in der oberen z-Halbebene schließt den Weg C. Für $z \to \infty$ geht $\varepsilon(z) - 1$ gegen Null. Der Integrand strebt daher schneller als $1/z$ gegen Null, und das Integral I konvergiert. Da der Integrand keine singulären Punkte innerhalb des Weges C hat, ist dieses Integral gleich Null. Andererseits liefert das Integral über den großen Halbkreis keinen Beitrag zu I, und die Integration über die ganze reelle Achse ergibt

$$0 = I = \lim_{\varrho \to 0} \left\{ \int_{-\infty}^{\omega-\varrho} \frac{\varepsilon(z) - 1}{z - \omega} dz + \int_{\omega+\varrho}^{\infty} \frac{\varepsilon(z) - 1}{z - \omega} dz \right\} - i\pi[\varepsilon(\omega) - 1].$$

Der Summand $-i\pi\,[\varepsilon(\omega) - 1]$ stammt von der Integration über den infinitesimalen Halbkreis um den Punkt $z = \omega$ im Uhrzeigersinn.

Die erhaltene Gleichung kann man in der Form

$$\varepsilon(\omega) - 1 = \frac{\mathscr{P}}{i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon(z) - 1}{z - \omega} dz \tag{112.7}$$

schreiben. $\mathscr{P}$ bedeutet, daß das Integral in (112.7) im Sinne des Hauptwertes zu berechnen ist. Durch Trennung von Real- und Imaginärteil in (112.7) erhalten wir zwei Gleichungen, die *Dispersionsrelationen* von Kramers und Kroning:

$$\alpha(\omega) - 1 = \frac{\mathscr{P}}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sigma(z)}{z - \omega} dz, \quad \sigma(\omega) = \frac{\mathscr{P}}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha(z) - 1}{\omega - z} dz.$$

Da nach (112.5) die Funktion $\sigma(z)$ eine ungerade und die Funktion $\alpha(z)$ eine gerade Funktion der reellen Veränderlichen z sind, kann man diese Gleichungen in die Gestalt

$$\alpha(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \mathscr{P} \int_{0}^{\infty} \frac{z\,\sigma(z)}{z^2 - \omega^2} dz, \tag{112.8}$$

$$\sigma(\omega) = \frac{2\,\omega\,\mathscr{P}}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{\alpha(z) - 1}{\omega^2 - z^2} dz \tag{112.9}$$

bringen.

Mit den Formeln (112.8) und (112.9) kann man die Funktion $\alpha(\omega)$ berechnen, wenn die Funktion $\sigma(\omega)$ bekannt ist, oder man kann die Funktion $\sigma(\omega)$ berechnen, wenn man $\alpha(\omega)$ kennt.

Die Absorption der Energie in einem dielektrischen Medium wird durch den Imaginärteil der dielektrischen Permeabilität bestimmt. Das Integral $\mathscr{P} \int_0^\infty \frac{dz}{\omega^2 - z^2}$ ist identisch Null. Aus (112.9) folgt daher sofort, daß der Imaginärteil der dielektrischen Permeabilität in einem Medium ohne Dispersion, d. h. mit $\alpha(\omega) = \text{const}$,

gleich Null ist. Mit anderen Worten, ein beliebiges dispergierendes Medium ist gleichzeitig ein absorbierendes Medium.

In § 81 haben wir eine Formel für den Realteil der dielektrischen Permeabilität abgeleitet (unter Vernachlässigung der Dämpfung):

$$\alpha(\omega) - 1 = \frac{4\pi e^2 N}{\mu} \sum_k \frac{f_{k0}}{\omega_{k0}^2 - \omega^2}.$$

Dieser Ausdruck kann in die Form

$$\alpha(\omega) - 1 = \frac{4\pi e^2 N}{\mu} \mathscr{P} \int_0^\infty \sum_k \frac{f_{k0}\,\delta(z - \omega_{k0})}{z^2 - \omega^2} \, dz \tag{112.10}$$

gebracht werden. Aus dem Vergleich von (112.10) mit (112.8) finden wir einen expliziten Ausdruck für den Imaginärteil der dielektrischen Permeabilität durch die Oszillatorstärken

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2 N}{\mu\omega} \sum_k f_{k0}\,\delta(\omega - \omega_{k0}). \tag{112.11}$$

Würde man die Lebensdauern der angeregten Zustände berücksichtigen, dann hätte man die δ-Funktionen auf der rechten Seite von (112.11) durch glattere Funktionen mit Maxima bei $\omega = \omega_{k0}$ zu ersetzen. Wir verwenden die Summenregel für die Oszillatorstärken (81.10) und erhalten durch Integration von (112.11) die Integralgleichung

$$\int_0^\infty \sigma(\omega)\,\omega\,d\omega = \frac{2e^2\pi^2 N}{\mu} \sum_k f_{k0} = \frac{2e^2\pi^2 N}{\mu},$$

wo N die Zahl der Atome pro Volumeneinheit ist.

Zur Illustration der Grundideen bei der Herleitung der Dispersionsrelationen in der Streutheorie behandeln wir das einfachste Beispiel: die s-Streuung von Teilchen ohne Spin an einem kugelsymmetrischen Feld. Nach § 98 ist der Radialanteil der Wellenfunktion für die s-Streuung an einem Potential mit endlicher Reichweite

$$R(r, t) = r\psi(r, t) = C\{e^{-ikr} - \boldsymbol{S}(k)\,e^{ikr}\}\,e^{-\frac{iEt}{\hbar}}. \tag{112.12}$$

In (112.12) haben wir bereits die Zeitabhängigkeit mit aufgenommen. Ein Diagonalelement der Streumatrix $\boldsymbol{S}(k)$ ist eine Funktion der Energie der Relativbewegung oder der Wellenzahl k. Definitionsgemäß ist die Streumatrix $\boldsymbol{S}(k)$ der Operator, der den auslaufenden Teil der einfallenden Welle e^{ikr} in die Funktion $\boldsymbol{S}(k)\,e^{ikr}$ für die Streuwelle überführt. Wir ersetzen in (112.12) k durch $-k$ und bekommen

$$R(r, t) = CS(-k)\,\{e^{-ikr} - \boldsymbol{S}^{-1}(-k)\,e^{ikr}\}\,e^{-\frac{iEt}{\hbar}}. \tag{112.13}$$

Dem Vergleich von (112.13) mit (112.12) entnehmen wir, daß die Matrix für die s-Streuung die Gleichung

$$\boldsymbol{S}(k) = \boldsymbol{S}^{-1}(-k) \quad \text{oder} \quad \boldsymbol{S}(k)\,\boldsymbol{S}(-k) = 1 \tag{112.14}$$

erfüllen muß. Ferner folgt aus der Unitarität der Streumatrix (s. § 107) die Beziehung

$$\boldsymbol{S}^{-1}(k) = \boldsymbol{S}^*(k). \tag{112.15}$$

Die Streumatrix $\boldsymbol{S}(k)$ ist als Funktion einer reellen Veränderlichen definiert; sie kann analytisch in den Bereich komplexer Wellenzahlen k fortgesetzt werden. Zu komplexen Wellenzahlen

$$k = q_1 + \mathrm{i} q_2 \tag{112.16}$$

gehören komplexe Energien

$$E = E_0 - \frac{\mathrm{i}}{2} \hbar \Lambda = \frac{\hbar^2}{2\mu} [(q_1^2 - q_2^2) + 2\mathrm{i} q_1 q_2]. \tag{112.17}$$

Komplexe Energien verwendet man in der Physik zur Beschreibung nichtstationärer Zustände eines Systems. Die Größe Λ in (112.17) ist ein Maß für die „Zerfalls"-Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit und wird als *Zerfallskonstante* bezeichnet. Sie ist positiv, wenn das Betragsquadrat der Wellenfunktion im Laufe der Zeit abnimmt (radioaktiver Zerfall), und negativ, wenn das Betragsquadrat der Wellenfunktion mit der Zeit zunimmt, zum Beispiel beim Einfang eines Nukleons durch einen Kern.

Setzt man $\boldsymbol{S}(k)$ für komplexe Werte von k analytisch fort, so bleibt die durch (112.14) ausgedrückte Eigenschaft der Streumatrix erhalten. Die Gleichung (112.15) für die Unitarität der $\boldsymbol{S}$-Matrix wird aber ungültig. Wir vergleichen (112.12) für $t = 0$ mit dem dazu konjugiert Komplexen und finden so die Beziehung

$$\boldsymbol{S}^{-1}(k) = \boldsymbol{S}^*(k^*). \tag{112.18}$$

Aus (112.18) folgt: Ist die $\boldsymbol{S}$-Matrix in einem gewissen Punkt k_1 der komplexen Ebene gleich Null, dann hat sie notwendigerweise im Punkte $k_1' = k_1$ einen Pol; die beiden Punkte liegen symmetrisch zur reellen Achse.

Wir wollen jetzt feststellen, welche physikalischen Erscheinungen die Streumatrix als Funktion komplexer Wellenzahlen beschreibt.

a) Die Wellenzahl k sei reell ($q_2 = 0$). In diesem Falle beschreibt die Streumatrix reale Streuprozesse.

b) Die Wellenzahl k sei rein imaginär ($q_1 = 0$):

$$k = \mathrm{i} q_2, \quad E = -\frac{\hbar^2 q_2^2}{2\mu}. \tag{112.19}$$

Zu negativen Energien können gebundene Zustände des Systems gehören. Dazu ist notwendig, daß das Betragsquadrat der Wellenfunktion endlich ist, d. h., es muß die Gleichung

$$|C^2| \int_0^\infty \left| \mathrm{e}^{q_2 r} - \boldsymbol{S}(\mathrm{i} q_2)\, \mathrm{e}^{-q_2 r} \right|^2 \mathrm{d}r = \text{endliche Zahl}$$

gelten. Diese Gleichung kann nur erfüllt werden, wenn

$$q_2 < 0 \quad \text{und} \quad \boldsymbol{S}(\mathrm{i} q_2) = 0 \tag{112.20}$$

sind. Zu gebundenen Zuständen eines Systems gehören also Nullstellen der Funktion $\boldsymbol{S}(k)$ auf der negativen imaginären Achse und symmetrisch dazu auf der positiven imaginären Achse Pole der Funktion $\boldsymbol{S}(k)$.

Wie man zeigen kann, darf die Funktion $\boldsymbol{S}(k)$ in der unteren komplexen Halbebene keine anderen Nullstellen als diejenigen auf der imaginären Achse haben. Nehmen wir an, $\boldsymbol{S}(k)$ habe eine Nullstelle im IV. Quadranten, d. h. für $k_1 = q_1 + \mathrm{i} q_2$ mit $q_1 > 0$ und $q_2 < 0$. Die Funktion (112.12) hat dann für $k = k_1$ die Gestalt

$$\varphi = \frac{C}{r} \exp\left\{-\mathrm{i}\left(q_1 r + \frac{E_0}{\hbar} t\right)\right\} \exp\left(-q_2 r - \frac{1}{2} \Lambda t\right).$$

Dieser Funktion entspricht ein Strom in das Innere einer Kugel vom Radius r mit der Stromdichte

$$j_r = -\frac{|C|^2 \hbar q_1}{\mu r^2} \exp(-2 q_2 r - \Lambda t).$$

Das widerspricht aber der zeitlichen Abnahme des Betragsquadrates der Wellenfunktion in der Kugel mit dem Radius r infolge des Zeitfaktors $\exp(-\Lambda t)$, da $\Lambda = -\frac{2\hbar q_1 q_2}{\mu} > 0$ ist. In gleicher Weise kann man zeigen, daß die Funktion im dritten Quadranten keine Nullstellen haben darf (für $q_1 < 0$, $q_2 < 0$). Eine Folge von (112.18) ist, daß es in der oberen Halbebene (bis auf die Pole auf der positiven

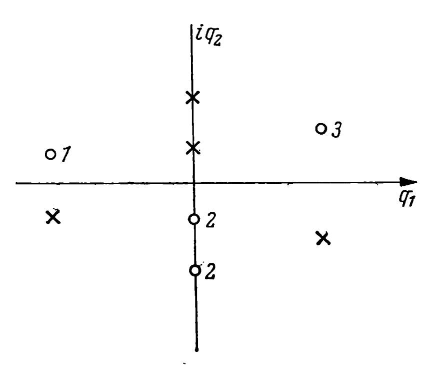


Abb. 20. Nullstellen (Kreise) und Pole (Kreuze) der Streumatrix $\boldsymbol{S}(k)$ in der komplexen Ebene $k = q_1 + \mathrm{i} q_2$. Die Nullstelle 1 entspricht einem Einfang, die Nullstellen 2 gebundenen Zuständen, die Nullstelle 3 dem radioaktiven Zerfall des Systems

imaginären Achse) keine Pole gibt. In Abb. 20 sind die möglichen Lagen von Nullstellen und Polen der Streumatrix $\boldsymbol{S}(k)$ in der komplexen k-Ebene eingetragen, $k = q_1 + \mathrm{i} q_2$. Die Nullstellen der Funktion $\boldsymbol{S}(k)$ für $q_1 < 0$ entsprechen Einfangsprozessen, die Nullstellen von $\boldsymbol{S}(k)$ für $q_1 > 0$ gehören zu radioaktiven Zerfallsprozessen.

Als Beispiel zur Illustration der k-Abhängigkeit der Streumatrix sehen wir uns die Streuung eines Neutrons an einem Proton an. Wie in § 99 angegeben wurde, ist die Streulänge für diese Streuung im Singulettzustand $a_s = -2{,}4 \cdot 10^{-12}$ cm

und im Triplettzustand $a_t = 5 \cdot 10^{-13}$ cm. Unter Verwendung von (99.15) und des Zusammenhangs zwischen Streumatrix und Streuphase für s-Streuung

$$\boldsymbol{S} = \mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_0} = \frac{\operatorname{ctg}\delta_0 + \mathrm{i}}{\operatorname{ctg}\delta_0 - \mathrm{i}} \tag{112.21}$$

finden wir

$$\boldsymbol{S}(k) = \begin{cases} \left(\frac{\mathrm{i}}{a_s} + k\right)\left(\frac{\mathrm{i}}{a_s} - k\right)^{-1} & \text{für Singulettstreuung,} \\ \left(\frac{\mathrm{i}}{a_t} + k\right)\left(\frac{\mathrm{i}}{a_t} - k\right)^{-1} & \text{für Triplettstreuung.} \end{cases} \tag{112.22}$$

Die Streumatrix $\boldsymbol{S}(k)$ hat also im Triplettzustand eine Nullstelle (entsprechend einem gebundenen Zustand des Systems — dem Deuteron) auf der negativen imaginären Achse für $k = -\frac{\mathrm{i}}{a_t}$. Zum Singulettzustand gehört die Nullstelle von $\boldsymbol{S}(k)$ auf der positiven imaginären Achse bei $k = -\frac{\mathrm{i}}{a_s}$ (virtueller Zustand).

Im allgemeinen wird die elastische Streuung an einem kugelsymmetrischen Feld durch einen Satz von Diagonalelementen S_l bestimmt, die nach (98.8) folgendermaßen mit der Streuamplitude zusammenhängen

$$A(\theta) = \frac{\mathrm{i}}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, P_l(\cos\theta)\, (1 - S_l). \tag{112.23}$$

Die Streuamplitude ist also ebenfalls eine Funktion der Wellenzahl k, und man kann sie analytisch in den Bereich komplexer k fortsetzen. Dabei entsprechen den Nullstellen und Polen der Streumatrix Nullstellen und Pole der Funktion $kA(\theta)$. Speziell für die Streuung am Coulomb-Feld (s. (100.10)) ist diese Funktion

$$kA(\theta) = \frac{\lambda\Gamma(1+\mathrm{i}\lambda)}{2\Gamma(1-\mathrm{i}\lambda)} \frac{\exp\left[-2\mathrm{i}\lambda\ln\left(\sin\frac{\theta}{2}\right)\right]}{\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)},$$

mit

$$\lambda = \pm \frac{Z_1 Z_2 \mathrm{e}^2 \mu}{\hbar^2 k}. \tag{112.24}$$

Die Funktion $kA(\theta)$ hat für diejenigen λ Nullstellen, für die das Argument der Γ-Funktion $\Gamma(1 - \mathrm{i}\lambda)$ gleich einer negativen ganzen Zahl oder Null ist, d. h. für $\mathrm{i}\lambda = n$ mit $n = 1, 2, \ldots$ Einsetzen dieser Werte in (112.24) ergibt die k-Werte, für die die Funktion $kA(\theta)$ verschwindet:

$$k = k_n = \pm \frac{\mathrm{i} Z_1 Z_2 \mathrm{e}^2 \mu}{\hbar^2 n}. \tag{112.25}$$

Das positive Vorzeichen gehört zum abstoßenden, das negative zum anziehenden Potential. Bei Coulomb-Anziehung zwischen den Teilchen hat die Funktion $kA(\theta)$

Nullstellen auf der negativen imaginären Achse für

$$k_n = -\frac{\mathrm{i} Z_1 Z_2 e^2 \mu}{\hbar^2 n}.$$

Zu diesen k-Werten gehören gebundene Zustände mit den Energien

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2\mu} = -\frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4 \mu}{2\hbar^2 n^2}.$$

Für $Z_2 = 1$ stimmt diese Formel exakt (s. § 38) mit den diskreten Energieniveaus eines Elektrons im Feld der Kernladung $Z_1 e$ überein.

Zu gebundenen Zuständen eines Systems gehören also Nullstellen der Funktion $kA(\theta)$ auf der negativen imaginären Achse. Die umgekehrte Aussage trifft nicht immer zu.

Auf Grund der analytischen Eigenschaften der Streumatrix und der Streuamplitude für die Streuung an einem Potential endlicher Reichweite kann man ähnlich wie für die dielektrische Permeabilität eine Reihe nützlicher (s. die Arbeiten [72]) Integralbeziehungen aufstellen, die man ebenfalls als *Dispersionsrelationen* bezeichnet. Hier wollen wir nur die einfachsten Dispersionsrelationen für die Amplitude der Vorwärtsstreuung $A_0 = A(0)$ besprechen.

Die Dispersionsrelationen für die Amplitude der Vorwärtsstreuung ergeben sich sehr einfach auf folgendem Wege: Für eine beliebige analytische Funktion $f(z)$ der komplexen Veränderlichen z gilt nach dem Cauchyschen Satz

$$\oint \frac{f(z')\,\mathrm{d}z'}{z'-z} = 2\pi\mathrm{i} \sum_m \varrho_m.$$

Die Integration erfolgt dabei auf einem geschlossenen Weg, der nicht den Punkt z enthält; $\sum_m \varrho_m$ ist die Summe der Residuen aller Pole der Funktion $f(z)$ in dem vom Integrationsweg umschlossenen Bereich. Der Punkt z liege auf der reellen Achse, die Funktion $f(z)$ habe keine Pole auf der reellen Achse und verschwinde genügend schnell für $z \to \infty$ in der oberen Halbebene; unter diesen Voraussetzungen kann man die letzte Gleichung durch entsprechende Wahl des Integrationsweges umformen in

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(z')\,\mathrm{d}z'}{z'-z} - \mathrm{i}\pi f(z) = 2\pi\mathrm{i} \sum_m \varrho_m. \tag{112.26}$$

Das Symbol $\mathcal{P}$ bedeutet hier, daß das Integral am Punkte $z = z'$ im Sinne des Hauptwertes zu berechnen ist. Aus (112.26) ergibt sich sofort der folgende Zusammenhang zwischen Imaginär- und Realteil der Funktion $f(z)$ auf der reellen Achse:

$$\operatorname{Re} f(z) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Im} f(z')\,\mathrm{d}z'}{z'-z} - 2 \operatorname{Re} \sum_m \varrho_m. \tag{112.27}$$

Für eine Wechselwirkung mit endlicher Reichweite strebt die Amplitude der Vorwärtsstreuung für $k \to \infty$ gegen den endlichen Grenzwert $A_0(\infty)$. Die Funktion

$f(k) = A_0(k) - A_0(\infty)$ geht dann für $k \to \infty$ gegen Null, und für sie kann die Beziehung (112.27) verwendet werden; das ergibt

$$\text{Re}\, A_0(k) - A_0(\infty) = \frac{1}{\pi} \mathscr{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im}\, A_0(k')}{k' - k} \, dk' - 2\,\text{Re} \sum_m \varrho_m, \tag{112.28}$$

ϱ_m sind die Residuen der Funktion $A_0(k)$ für die gebundenen Zustände.

Bei der Streuung langsamer Teilchen ist nur für $l = 0$ $S_l \neq 1$, und wir bekommen nach (112.23)

$$A_0 = \frac{\mathrm{i}}{2k}(1 - S_0).$$

Drücken wir S_0 mit Hilfe von (112.22) durch die Streulänge a aus, dann wird

$$A_0(k) = \frac{\mathrm{i}k - \frac{1}{a}}{k^2 + \frac{1}{a^2}}. \tag{112.29}$$

Aus dieser Gleichung folgt für die s-Streuung $A_0(\infty) = 0$.

Der Realteil der Streuamplitude ist eine gerade Funktion von k, der Imaginärteil eine ungerade Funktion. In unserem speziellen Fall folgt diese Behauptung direkt aus (112.29). Im allgemeinen Falle erkennt man das folgendermaßen: Man drückt die Amplitude der Vorwärtsstreuung über die Beziehung $S_l = \exp(2\mathrm{i}\delta_l)$ durch die Phasenverschiebungen aus:

$$A_0 = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (\cos\delta_l \sin\delta_l + \mathrm{i}\sin^2\delta_l)\,(2l + 1)$$

und beachtet, daß die Phasenverschiebungen nach (98.23) ungerade Funktionen von k sind ($\delta_l \sim k^{2l+1}$). Im allgemeinen Falle folgt diese Ungeradheit der Phasenverschiebungen aus (112.14) unter Verwendung von $\boldsymbol{S}(k) = \exp[2\mathrm{i}\delta(k)]$.

Auf Grund der Ungeradheit von $\text{Im}\, A_0(k)$ bekommen wir

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im}\, A_0(k')\, dk'}{k' - k} = 2 \int_0^{\infty} \frac{k'\, \text{Im}\, A_0(k')\, dk'}{(k')^2 - k^2}.$$

Weiter verwenden wir den Zusammenhang (107.31) zwischen dem Imaginärteil der Amplitude der Vorwärtsstreuung und dem totalen Streuquerschnitt

$$\text{Im}\, A_0(k) = \frac{k\sigma(k)}{4\pi}$$

und bringen (112.28) in die Gestalt

$$\text{Re}\, A_0(k) - A_0(\infty) = \frac{1}{2\pi^2} \mathscr{P} \int_0^{\infty} \frac{(k')^2\, \sigma(k')\, dk'}{(k')^2 - k^2} - 2\,\text{Re} \sum_m \varrho_m. \tag{112.30}$$

Die Gleichungen (112.28) und (112.30) sind die Dispersionsrelationen für die Amplitude der Vorwärtsstreuung.

§ 113. Kohärente und inkohärente Streuung langsamer Neutronen

Werden Neutronen (oder andere Teilchen) von einem Stoff mit geordneter Struktur gestreut und ist die Wellenlänge mit dem Abstand zwischen den Kernen vergleichbar, dann beobachtet man bei der Streuung Interferenzeffekte. Der Abstand zwischen den Kernen ist in Festkörpern und Flüssigkeiten von der Größenordnung 10^{-8} cm. Die oben angegebenen Verhältnisse liegen demnach für Neutronen mit einer Energie von nicht mehr als 0,025 eV vor (das entspricht der Wellenlänge $\sim 1{,}8\cdot 10^{-8}$ cm).

Diese Neutronen heißen *thermische Neutronen.*

Für thermische Neutronen ist immer die Ungleichung $ka \ll 1$ erfüllt, wenn a die Ausdehnung eines Atomkernes ist. Thermische Neutronen sind daher immer langsame Neutronen; ihre Streuung an einem einzelnen Kern läuft nur über die Partialwellen mit $l = 0$. Die Streuung thermischer Neutronen ist daher kugelsymmetrisch. Für eine gegebene Energie der Relativbewegung und für einen gegebenen Spinzustand enthält die Streumatrix nur ein einziges von 1 verschiedenes Matrixelement: S_0. Die Wellenfunktion für das betreffende Streuproblem ist also

$$\psi(r) = \frac{B}{r}\,(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr} - S_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}). \qquad (113.1)$$

Wir wollen nun den Zusammenhang zwischen dem Matrixelement S_0 und der Streuamplitude herstellen. Dazu trennen wir von dem asymptotischen Ausdruck für die Wellenfunktion des Streuproblems

$$\psi = \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} + \frac{A}{r}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}$$

die s-Welle ab, die wir mit ψ_0 bezeichnen wollen. Für große z ist

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} \approx \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\,\mathrm{i}^l\,\frac{\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)}{kr},$$

und wir bekommen

$$\psi_0 = \frac{\mathrm{i}}{2rk}\,[\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr} - (1 + 2\mathrm{i}kA)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}]. \qquad (113.2)$$

Der Vergleich von (113.2) mit (113.1) liefert die gesuchte Beziehung

$$S_0 = 1 + 2\mathrm{i}kA. \qquad (113.3)$$

Diese Beziehung folgt direkt auch aus (98.10). Die Streuamplitude A ist eine komplexe Zahl. Wir setzen $A = \alpha + \mathrm{i}\beta$ und erhalten für den Querschnitt der elastischen Streuung

$$\sigma_e = \frac{\pi}{k^2}\,|1 - S_0|^2 = 4\pi|A|^2 = 4\pi(\alpha^2 + \beta^2), \qquad (113.4)$$

und für den Reaktionsquerschnitt

$$\sigma_r = \frac{\pi}{k^2}(1 - |S_0|^2) = \frac{4\pi\beta}{k} - 4\pi(\alpha^2 + \beta^2) = \frac{4\pi\beta}{k} - \sigma_e. \tag{113.5}$$

Der totale Streu- und Reaktionsquerschnitt hängt nach (113.4) und (113.5) (in Übereinstimmung mit dem optischen Theorem) nur vom Imaginärteil der Streuamplitude ab:

$$\sigma_t = \sigma_e + \sigma_r = \frac{2\pi}{k^2}(1 - \mathrm{Re}\, S_0) = \frac{4\pi\beta}{k}. \tag{113.6}$$

Sind der Querschnitt der elastischen Streuung σ_e und der totale Streuquerschnitt σ_t bekannt, dann kann man aus (113.4) und (113.6) β und den Realteil der Streuamplitude α berechnen (den letzteren nur bis auf das Vorzeichen); es ist

$$A = \pm\left[\frac{\sigma_e}{4\pi} - \left(\frac{k\sigma_t}{4\pi}\right)^2\right]^{1/2} + \mathrm{i}\frac{k\sigma_t}{4\pi}. \tag{113.7}$$

Hängt die Streuamplitude nicht vom Spinzustand des Systems ab, dann ist die Streuwelle zur einfallenden Welle kohärent, d. h., die beiden Wellen können miteinander interferieren. Ist dagegen die Streuamplitude vom Spinzustand des Systems abhängig, dann ist nicht die ganze Streuung zur einfallenden Welle kohärent. Die bei der Streuung entstehende Inkohärenz kann man als *Spin-Inkohärenz* bezeichnen, da sie von der Abhängigkeit der Streuung vom Spin des Systems der beiden stoßenden Teilchen verursacht wird. Wir wollen uns jetzt näher mit der Spin-Inkohärenz befassen.

Der streuende Kern habe den Spin I. Die Streuung thermischer Neutronen wird dann entsprechend den beiden möglichen Spinzuständen des Systems $J = I + \frac{1}{2}$, $I - \frac{1}{2}$ durch die beiden Streuamplituden A_+ und A_- beschrieben. Für das folgende brauchen wir die Projektionsoperatoren

$$\eta_+ = \frac{I + 1 + 2\mathfrak{I}\mathfrak{s}}{2I+1}, \quad \eta_- = \frac{I - 2\mathfrak{I}\mathfrak{s}}{2I+1}. \tag{113.8}$$

Unter Verwendung von $\mathfrak{J} = \boldsymbol{I} + \boldsymbol{s}$ und $2\mathfrak{I}\mathfrak{s} = \boldsymbol{J}^2 - \boldsymbol{I}^2 - \boldsymbol{s}^2$ kann man sich leicht davon überzeugen, daß die Projektionsoperatoren (113.8) folgendermaßen auf die Spinfunktionen χ_{JM} des Systems wirken:

$$\eta_+\chi_{JM} = \begin{cases} \chi_{JM}, & \text{für} \quad J = I + \frac{1}{2}, \\ 0, & \text{für} \quad J = I - \frac{1}{2}; \end{cases}$$

$$\eta_-\chi_{JM} = \begin{cases} 0, & \text{für} \quad J = I + \frac{1}{2}, \\ \chi_{JM}, & \text{für} \quad J = I - \frac{1}{2}, \end{cases}$$

wegen

$$2\boldsymbol{Is} = \begin{cases} I & \text{für} \quad J = I + \frac{1}{2}, \\ -(I+1) & \text{für} \quad J = I - \frac{1}{2}. \end{cases}$$

Mit Hilfe der Projektionsoperatoren (113.8) kann man die Wellenfunktion für die Relativbewegung von Neutron und Kern in der Form

$$\psi = \left(e^{ikz} + A_{\text{eff}} \frac{e^{ikr}}{r}\right) \chi_{JM}$$

schreiben mit

$$A_{\text{eff}} = \eta_+ A_+ + \eta_- A_- = \frac{1}{2I+1} \{(I+1) A_+ + IA_- + 2\boldsymbol{Is}(A_+ - A_-)\}. \quad (113.9)$$

Der Teil

$$A_{\text{koh}} = (2I+1)^{-1} \{(I+1) A_+ + IA_-\} \quad (113.10)$$

der Streuamplitude (113.9) ist die *Amplitude der kohärenten Streuung*; der restliche Teil

$$A_{\text{ink}} = (2I+1)^{-1}\, 2\boldsymbol{Is}(A_+ - A_-) = B\boldsymbol{Is} \quad (113.11)$$

ist die *Amplitude der inkohärenten Streuung*. Für $A_+ = A_-$ ist die Amplitude der inkohärenten Streuung Null; das tritt dann ein, wenn die Streuamplitude nicht vom Spinzustand abhängt. Zum Beispiel ist für alle *gg*-Kerne (Spin $I = 0$) $A_{\text{ink}} = 0$. Der Kern Be_9 und einige andere ungerade Kerne haben ein sehr kleines A_{ink}.

Das Skalarprodukt der Operatoren $\boldsymbol{Is}$ in der Amplitude der inkohärenten Streuung kann man umformen in

$$\boldsymbol{Is} = \boldsymbol{I}_z \boldsymbol{s}_z + \frac{1}{2}(\boldsymbol{I}_x + i\boldsymbol{I}_y)(\boldsymbol{s}_x - i\boldsymbol{s}_y) + \frac{1}{2}(\boldsymbol{I}_x - i\boldsymbol{I}_y)(\boldsymbol{s}_x + i\boldsymbol{s}_y). \quad (113.12)$$

Wie wir aus § 40 wissen (s. (40.22)), vergrößern bzw. verkleinern die Operatoren $\boldsymbol{I}_x + i\boldsymbol{I}_y$ und $\boldsymbol{I}_x - i\boldsymbol{I}_y$ die Projektion des Drehimpulses auf die z-Achse um 1. Die beiden letzten Operatoren in (113.12) bedeuten demnach ein Umklappen des Neutronenspins.

Der über die Spinzustände gemittelte Streuquerschnitt für die elastische Streuung an einem Kern ist

$$\sigma_e = 4\pi \langle |A_{\text{eff}}|^2 \rangle = 4\pi \langle |A_{\text{koh}} + B\boldsymbol{Is}|^2 \rangle,$$

mit

$$B = 2(2I+1)^{-1}(A_+ - A_-). \quad (113.13)$$

Sind die Spinstellung von Neutron und Kern nicht korreliert, dann sind $\langle \boldsymbol{Is} \rangle = 0$ und

$$\langle (\boldsymbol{Is})^2 \rangle = \langle (\boldsymbol{I}_x^2 \boldsymbol{s}_x^2 + \boldsymbol{I}_y^2 \boldsymbol{s}_y^2 + \boldsymbol{I}_z^2 \boldsymbol{s}_z^2) \rangle = \frac{I(I+1)}{4},$$

wegen $\langle s_x^2 \rangle = \langle s_y^2 \rangle = \langle s_z^2 \rangle = 1/4$. Man kann also den über die Spinzustände gemittelten Querschnitt der elastischen Streuung als Summe

$$\sigma_e = \sigma_{\text{koh}} + \sigma_{\text{ink}}$$

schreiben mit

$$\sigma_{\text{koh}} = 4\pi |A_{\text{koh}}|^2 = 4\pi \left| \frac{I+1}{2I+1} A_+ + \frac{I}{2I+1} A_- \right|^2, \tag{113.14}$$

$$\sigma_{\text{ink}} = 4\pi B^2 \langle (\boldsymbol{I}\mathfrak{s})^2 \rangle = \frac{4\pi I(I+1)}{(2I+1)^2} \left| A_+ - A_- \right|^2. \tag{113.15}$$

Der gesamte Querschnitt der elastischen Streuung von Neutronen an einem Kern ist

$$\sigma_e = \sigma_{\text{koh}} + \sigma_{\text{ink}} = 4\pi \left\{ \frac{I+1}{2I+1} |A_+|^2 + \frac{I}{2I+1} |A_-|^2 \right\}. \tag{113.16}$$

Wir wollen jetzt den über die Spinzustände gemittelten Querschnitt für die Streuung thermischer Neutronen an zwei gleichartigen Kernen mit nichtkorrelierten Spins berechnen. Die Streuamplitude für die Streuung der Neutronen an einem Kern ist nach (113.9)

$$A_{\text{eff}} = A_{\text{koh}} + B\boldsymbol{I}\mathfrak{s},$$

wobei A_{koh} und B durch (113.10) und (113.13) definiert sind. Deshalb ist

$$\sigma_e(1,2) = 4\pi \langle |A_{\text{eff}}(1) + A_{\text{eff}}(2)|^2 \rangle = 4\pi |A_{\text{koh}}(1) + A_{\text{koh}}(2)|^2 + 4\pi B^2 \langle (\boldsymbol{I}_1\mathfrak{s} + \boldsymbol{I}_2\mathfrak{s})^2 \rangle .$$

Da die Kernspins nicht korreliert sind, ist $\langle (\boldsymbol{I}_1\mathfrak{s})(\boldsymbol{I}_2\mathfrak{s}) \rangle = 0$ und somit $\langle (\boldsymbol{I}_1\mathfrak{s} + \boldsymbol{I}_2\mathfrak{s})^2 \rangle = 2 \langle (\boldsymbol{I}\mathfrak{s})^2 \rangle$. Wir bekommen daher endgültig mit den Bezeichnungen (113.14) und (113.10)

$$\sigma_e(1,2) = 2\sigma_{\text{ink}} + 4\pi |A_{\text{koh}}(1) + A_{\text{koh}}(2)|^2.$$

Die Amplituden der inkohärenten Streuung liefern einen unabhängigen Beitrag zum Querschnitt der elastischen Streuung, deshalb addieren sich die Querschnitte selbst. Der Teil des Querschnitts, der der kohärenten Streuung entspricht, ergibt sich durch Addition der Streuamplituden; von der entstandenen Summe wird dann das Betragsquadrat gebildet.

Außer der oben betrachteten Spin-Inkohärenz wird bei inelastischer Streuung immer inkohärente Streuung beobachtet.

§ 114*. Kohärente Streuung von Neutronen an einem Kristall

Wie im vorigen Paragraphen gezeigt worden ist, werden die Interferenzerscheinungen bei der Streuung langsamer Neutronen an einem System aus Kernen nur durch den kohärenten Teil der Streuamplitude bestimmt. Wir wollen jetzt den Einfluß der räumlichen Anordnung der Kerne in einem Kristall auf die kohärente Streuung langsamer Neutronen untersuchen. Der Einfachheit halber

setzen wir voraus, daß der Kristall aus einer einzigen Sorte von Atomen besteht und daß die Masse dieser Kerne sehr groß ist (damit wir deren Energieänderung bei der Streuung vernachlässigen können (s. § 115)). Die Lage der Kerne im Kristall werde durch die Gittervektoren

$$\mathfrak{n} = \sum_{i=1}^{3} \mathfrak{a}_i n_i \tag{114.1}$$

festgelegt; $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$ und $\mathfrak{a}_3$ sind die Basisvektoren einer Elementarzelle im Kristall; die n_i nehmen alle ganzzahligen Werte im Intervall

$$-\frac{N_i}{2} < n_i \leqq \frac{N_i}{2}, \quad i = 1, 2, 3$$

an; $N_1 N_2 N_3 = N$ ist die Gesamtzahl der Kerne im Kristall.

Den Wellenzahlvektor des Neutrons bezeichnen wir vor der Streuung mit $\mathfrak{k}$, nach der Streuung mit $\mathfrak{k}'$ (dabei ist $|\mathfrak{k}'| = |\mathfrak{k}|$). Nach den Ergebnissen des vorigen Paragraphen kann man den folgenden Ausdruck für den differentiellen Querschnitt der elastischen Streuung von Neutronen an einem Kristall (pro Kern) aufschreiben:

$$\frac{d\sigma(\mathfrak{k}')}{d\Omega} = \frac{1}{N}\left|\sum_{\mathfrak{n}} A_{\text{koh}}(\mathfrak{n})\right|^2 + |A_{\text{ink}}|^2, \tag{114.2}$$

$A_{\text{koh}}(\mathfrak{n})$ ist darin die Amplitude der kohärenten Streuung (in $\mathfrak{k}'$-Richtung) eines Neutrons an einem Kern im Punkte $\mathfrak{n}$; $\sum_{n}$ bedeutet hier und im folgenden die Summation über alle Atome des Kristalls, der ein Atom pro Elementarzelle enthält.

Die Amplitude der kohärenten Streuung an dem Kern im Koordinatenursprung ($\mathfrak{n} = 0$) bezeichnen wir mit A. Für die s-Streuung unterscheidet sich die Amplitude der kohärenten Streuung an einem Kern im Punkte $\mathfrak{n}$ von A nur durch einen Phasenfaktor infolge der Phasendifferenz der an den beiden Kernen gestreuten Wellen:

$$A_{\text{koh}}(\mathfrak{n}) = A \exp\{i\mathfrak{n}(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}')\}. \tag{114.3}$$

(114.3) setzen wir in (114.2) ein und erhalten den differentiellen Querschnitt der elastischen kohärenten Streuung

$$\frac{d\sigma(\mathfrak{k}')}{d\Omega} = \frac{|A|^2}{N}\left|\sum_{\mathfrak{n}} \exp\{i\mathfrak{n}(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}')\}\right|^2. \tag{114.4}$$

Zur Berechnung von (114.4) stellt man die Wellenzahlvektoren $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{k}'$ zweckmäßig durch die Basisvektoren des *reziproken Gitters* $\mathfrak{b}_1$, $\mathfrak{b}_2$ und $\mathfrak{b}_3$ dar. Zwischen diesen und den Vektoren des Grundgitters $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$ und $\mathfrak{a}_3$ bestehen die Beziehungen

$$\mathfrak{b}_1 = V^{-1}[\mathfrak{a}_2 \times \mathfrak{a}_3], \quad \mathfrak{b}_2 = V^{-1}[\mathfrak{a}_3 \times \mathfrak{a}_1], \quad \mathfrak{b}_3 = V^{-1}[\mathfrak{a}_1 \times \mathfrak{a}_2],$$

$V = \mathfrak{a}_1[\mathfrak{a}_2 \times \mathfrak{a}_3]$ ist das Volumen einer Elementarzelle des Grundgitters; $V\mathfrak{b}_1[\mathfrak{b}_2 \times \mathfrak{b}_3] = 1$. Wir setzen $\mathfrak{k} - \mathfrak{k}' = \sum_{i=1}^{3} (k_i - k_i')\,\mathfrak{b}_i$ und benutzen $\mathfrak{a}_i \mathfrak{b}_j = \delta_{ij}$;

damit ergibt sich

$$\mathfrak{n}(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}') = \sum_{i=1}^{3} n_i(k_i - k_i').$$

Die letzte Gleichung setzen wir in (114.4) ein und bekommen

$$\frac{\mathrm{d}\sigma(\mathfrak{k}')}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{|A|^2}{N} F(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'), \tag{114.5}$$

mit dem sogenannten *Strukturfaktor*

$$F(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}') = \prod_{l=1}^{3} \Big|\sum_{n_l} \exp\{\mathrm{i} n_l(k_l - k_l')\}\Big|^2 = \prod_{l=1}^{3} \frac{\sin^2\left\{\frac{1}{2} N_l(k_l - k_l')\right\}}{\sin^2\left(\frac{k_l - k_l'}{2}\right)}. \tag{114.6}$$

Für $N \to \infty$ ist

$$F(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}') = \prod_{l=1}^{3} \{2\pi N_l \delta(k_l - k_l' - 2\pi\tau_l)\} \tag{114.7}$$

mit ganzzahligen τ_l. In der Gleichung (114.7) stehen die Vektorkomponenten im reziproken Gitter im Argument der δ-Funktion. Führt man die kartesischen Komponenten derselben Vektoren ein, k_x, k_y, k_z, dann ist

$$\prod_{l=1}^{3} \delta(k_l - k_l' - 2\pi\tau_l) = V^{-1}\,\delta(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}' - 2\pi\vec{\tau})$$

und somit

$$F(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}') = \frac{(2\pi)^3 N}{V}\,\delta(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}' - 2\pi\vec{\tau}). \tag{114.8}$$

$\vec{\tau} = \sum_{i=1}^{3} \tau_i \mathfrak{b}_i$ ist ein *Vektor im reziproken Gitter*. Er wird durch die Basisvektoren $\mathfrak{b}_i$ des reziproken Gitters und durch die ganzen Zahlen τ_i festgelegt; die Zahlen τ_i heißen *Millersche Indizes der Ebenen Braggscher Reflexion*. Zu jedem Vektor $\vec{\tau}$ im reziproken Gitter gehört eine Schar paralleler Kristallflächen mit der Gleichung $\vec{\tau} \sum_{i=1}^{3} \nu_i a_i = m$, wobei ν_1, ν_2, ν_3 und m ganze Zahlen sind. Der Abstand zwischen benachbarten Flächen ist $d = |\vec{\tau}|^{-1}$. Im Falle eines einfachen kubischen Gitters mit der Würfelkante a ist

$$d = a\{\tau_1^2 + \tau_2^2 + \tau_3^2\}^{-1/2}, \quad \tau_1, \tau_2, \tau_3 = 0, 1, 2, \ldots.$$

Mit Hilfe von (114.9) berechnen wir den differentiellen Querschnitt der elastischen kohärenten Streuung von Neutronen an einem großen Einkristall ($N \to \infty$) bezogen auf einen einzelnen Kern zu

$$\frac{\mathrm{d}\sigma(\mathfrak{k}')}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{(2\pi)^3 |A|^2}{V}\,\delta(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}' - 2\pi\vec{\tau}). \tag{114.9}$$

Der differentielle Streuquerschnitt (114.9) hat für die $\mathfrak{k}'$-Vektoren, die den Bedingungen

$$\mathfrak{k}-\mathfrak{k}' = 2\pi\vec{\tau}, \quad |\mathfrak{k}| = |\mathfrak{k}'| \tag{114.10}$$

genügen, steile Maxima; die Gleichungen (114.10) sind die *Braggschen Reflexionsbedingungen.*

Die Braggschen Gleichungen sind für die Vorwärtsstreuung ($\mathfrak{k} = \mathfrak{k}'$) immer erfüllt, weil dabei $\vec{\tau} = 0$ ist. Normalerweise versteht man aber unter Streuung die Ablenkung der Neutronen aus ihrer ursprünglichen Bewegungsrichtung, der Fall $\vec{\tau} = 0$ wird daher ausgeschlossen. Für Kristalle endlicher Abmessungen hat man die δ-Funktion (114.9) durch die Funktion (114.6) zu ersetzen, deren Maxima eine endliche Breite haben. Die Breite eines Maximums ist (im Winkelmaß) größenordnungsmäßig $(kL)^{-2}$, wenn L die lineare Abmessung des Einkristalls ist.

Wird die elastische Streuung von Neutronen an polykristallinen Substanzen untersucht, dann hat man (114.9) über alle Richtungen des Vektors $\vec{\tau}$ bei festgehaltenem Betrag zu mitteln, um den differentiellen Streuquerschnitt zu erhalten. Bei festgehaltenem τ gehören zu einem bestimmten Wellenzahlvektor $\mathfrak{k}$ der einfallenden Neutronen nach (114.10) $\mathfrak{k}'$-Richtungen, die mit der $\mathfrak{k}$-Richtung den Winkel θ bilden, so daß

$$\sin\frac{\theta}{2} = \frac{\pi\tau}{k} \quad \text{oder} \quad 2d\sin\frac{\theta}{2} = \lambda \tag{114.10a}$$

gelten, $d = 1/\tau$ ist der Abstand zwischen den Braggschen Ebenen im Kristall. Aus (114.10a) folgt sofort, daß nur solche τ einen Beitrag zur Streuung liefern werden, die die Ungleichung

$$\tau < \frac{k}{\pi} \quad \text{oder} \quad \lambda \leqq 2d$$

erfüllen. Für Neutronen mit einer Wellenlänge, die größer ist als der doppelte maximale Abstand zwischen den Kristallflächen, ist die Braggsche Gleichung bei der Streuung mit $\theta \neq 0$ für keinen einzigen Mikrokristall erfüllt. Solche Neutronen durchsetzen den Kristall und werden beinahe nicht nach der Seite gestreut. Auf dieser Eigenschaft beruhen die Filter, die in einem durchgehenden Neutronenstrahl den kurzwelligen Teil des Spektrums abschneiden. Als Filter verwendet man mikrokristalline Stoffe mit geringer Neutronenabsorption und rein kohärenter Streuung. Häufig nimmt man Berylliumoxyd ($d = 4{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm) oder Graphit ($d = 6{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm).

Wir nehmen jetzt an, der Kristall bestehe aus Kernen eines Elements mit mehreren Isotopen, die an den Gitterpunkten eines regulären Kristallgitters sitzen. Weiter seien die Massen der Kerne unendlich groß und die Spins gleich Null. Die Streuung der Neutronen an einem Isotop im $\mathfrak{n}$-ten Gitterpunkt werde durch die Streuamplitude A_n beschrieben. Der Querschnitt (pro Kern) der Streuung in den Raumwinkel 1 in $\mathfrak{k}'$-Richtung ist

$$\frac{d\sigma(\mathfrak{k}')}{d\Omega} = \frac{1}{N}\left|\sum_{\mathfrak{n}} A_{\mathfrak{n}} \exp\{i\mathfrak{n}(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}')\}\right|^2. \tag{114.11}$$

Mit dem Mittelwert der Streuamplitude

$$A = \frac{1}{N}\sum_{\mathfrak{n}} A_{\mathfrak{n}} \tag{114.12}$$

wird

$$A_{\mathfrak{n}} = A + \Delta A_{\mathfrak{n}}, \quad \sum_{\mathfrak{n}} \Delta A_{\mathfrak{n}} = 0. \tag{114.13}$$

Mit (114.13) bekommen wir aus (114.11)

$$\frac{d\sigma(\mathfrak{k}')}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma(\mathfrak{k}')}{d\Omega}\right)_{\text{koh}} + \left(\frac{d\sigma(\mathfrak{k}')}{d\Omega}\right)_{\text{diff}}, \tag{114.14}$$

mit dem Querschnitt der kohärenten Streuung

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{koh}} = \frac{|A|^2}{N} \left| \sum_{\mathfrak{n}} \exp\{i\mathfrak{n}(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}')\} \right|^2, \tag{114.15}$$

der mit (114.4) übereinstimmt. Er hängt stark vom Streuwinkel ab und hat steile Maxima für die Richtungen, die durch die Braggschen Bedingungen (114.10) gegeben werden. Die kohärente Streuamplitude ist nach (114.15) der Mittelwert (114.12) der Streuamplituden der einzelnen Isotope.

Der zweite Summand in (114.14) ist

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{diff}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathfrak{n}} \sum_{\mathfrak{n}'} \Delta A_{\mathfrak{n}} \Delta A^*_{\mathfrak{n}'} \exp\{i(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}')(\mathfrak{n} - \mathfrak{n}')\} =$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathfrak{m}} \exp\{i\mathfrak{m}(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}')\} \sum_{\mathfrak{n}} \Delta A_{\mathfrak{n}+\mathfrak{m}} \Delta A^*_{\mathfrak{n}}.$$

Bei ungeordneter Verteilung der Isotope über die Gitterpunkte sind $\Delta A^*_{\mathfrak{n}}$ und $\Delta A_{\mathfrak{n}+\mathfrak{m}}$ für alle $\mathfrak{m} \neq 0$ unabhängig voneinander, und somit $\sum_{\mathfrak{n}} \Delta A_{\mathfrak{n}+\mathfrak{m}} \Delta A^*_{\mathfrak{n}} = 0$. Der Streuquerschnitt

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{diff}} = \frac{\sigma_{\text{diff}}}{4\pi} = \frac{1}{N} \sum_{\mathfrak{n}} |\Delta A_{\mathfrak{n}}|^2 \tag{114.16}$$

ist dann unabhängig vom Streuwinkel. Es handelt sich in solchen Fällen um *diffuse Isotopenstreuung* infolge Isotopen-Inkohärenz. Haben alle Isotope im Kristall die gleiche Streuamplitude, dann gibt es keine Isotopen-Inkohärenz.

§ 115*. Elastische Streuung langsamer Neutronen an Kristallen unter Berücksichtigung der Gitterschwingungen

Wir wollen jetzt die elastische Streuung von Neutronen an einem Kristall untersuchen und dabei die Schwingungen der Atome um die Gleichgewichtslagen beachten. Für die Wechselwirkungsenergie eines langsamen Neutrons mit einem einzelnen Kern verwendet man dabei zweckmäßig das von FERMI [73] eingeführte *Kernpseudopotential*

$$V(\mathfrak{r}) = -\frac{2\pi\hbar^2}{\mu} A\,\delta(\mathfrak{r}), \tag{115.1}$$

wobei A die Streuamplitude für ein langsames Neutron an einem Kern ist. Das Potential (115.1) ist so gewählt, daß der effektive Streuquerschnitt schon in

Bornscher Näherung richtig durch die Streuamplitude ausgedrückt wird. Tatsächlich bekommen wir durch Einsetzen von (115.1) in (97.5)

$$\frac{d\sigma_{ba}}{d\Omega} = \frac{\mu^2 v_b}{(2\pi\hbar^2)^2 v_a} |\langle\varphi_b| V |\varphi_a\rangle|^2 = \frac{v_b}{v_a} |A|^2.$$

Der Operator für die Wechselwirkung eines langsamen Neutrons mit einem Kristall aus Kernen eines Elementes mit einem Isotop und dem Spin Null wird

$$V(\mathfrak{r}) = -\frac{2\pi\hbar^2 A}{\mu} \sum_{\mathfrak{n}} \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_{\mathfrak{n}}), \tag{115.2}$$

wenn $\mathfrak{R}_{\mathfrak{n}}$ der Ortsvektor eines Kerns im Kristall ist. Die Basisvektoren einer Elementarzelle des Kristalls seien $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$ und $\mathfrak{a}_3$; damit wird $\mathfrak{R}_{\mathfrak{n}} = \mathfrak{n} + \mathfrak{u}_{\mathfrak{n}}$. Der Vektor $\mathfrak{n} = \sum n_i \mathfrak{a}_i$ gibt den Gitterpunkt an, der Verschiebungsvektor $\mathfrak{u}_{\mathfrak{n}}$ beschreibt die Auslenkung des Kerns im $\mathfrak{n}$-ten Gitterpunkt aus der Ruhlage.

Bei nicht zu hohen Temperaturen ist die potentielle Energie (E_{pot}) der Atomschwingungen im Kristall eine quadratische Funktion der Auslenkungen der Kerne aus den Ruhlagen und kann als Quadratsumme

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} \sum_{j\mathfrak{q}} \omega_{\mathfrak{q}j}^2 \gamma_{\mathfrak{q}j}^2 \tag{115.3}$$

geschrieben werden. $\gamma_{\mathfrak{q}j}$ sind die Normalkoordinaten, die mit den Auslenkungen aus der Ruhlage über die Beziehungen

$$\mathfrak{u}_{\mathfrak{n}} = \sqrt{\frac{2}{MN}} \sum_{j,\mathfrak{q}} \mathfrak{e}_{\mathfrak{q}j} \gamma_{\mathfrak{q}j} F(\mathfrak{q}\mathfrak{n}) \tag{115.4}$$

zusammenhängen; M ist hier die Masse eines Kerns;

$$F(\mathfrak{q}\mathfrak{n}) = \begin{cases} \sin(\mathfrak{q}\mathfrak{n}) & \text{für} \quad q_3 > 0, \\ \cos(\mathfrak{q}\mathfrak{n}) & \text{für} \quad q_3 < 0; \end{cases} \tag{115.5}$$

$\mathfrak{e}_{\mathfrak{q}j} F(\mathfrak{q}\mathfrak{n})$ sind stehende ebene Wellen mit dem Wellenzahlvektor $\mathfrak{q}$ und der Polarisation j. Die Polarisation wird für jeden Vektor $\mathfrak{q}$ durch die drei zueinander senkrechten Vektoren $\mathfrak{e}_{\mathfrak{q}j}$ bestimmt. Der Vektor $\mathfrak{q}$ ergibt sich aus der Gleichung

$$\mathfrak{q} = \sum_{i=1}^{3} \frac{2\pi}{N_i} \eta_i \mathfrak{b}_i,$$

die $\mathfrak{b}_i$ sind darin die in § 114 eingeführten Vektoren des reziproken Gitters. η_i sind ganze Zahlen in den Intervallen

$$-\frac{N_i}{2} < \eta_i \leqq \frac{N_i}{2}, \quad \mathrm{i} = 1, 2, 3.$$

Wie man leicht sieht, erfüllen die Funktionen $F(\mathfrak{q}\mathfrak{n})$ die Beziehung $\sum_q F(\mathfrak{q}\mathfrak{n}) F(\mathfrak{q}\mathfrak{n}') = \frac{1}{2} N \delta_{nn'}$.

Weiter werden wir zur Vereinfachung der Schreibarbeit statt der beiden Größen $\mathfrak{q}$ und j den einen Index $s \equiv (\mathfrak{q}, j)$ verwenden; (115.4) erhält damit die Gestalt

$$\mathfrak{u}_{\mathfrak{n}} = \sqrt{\frac{2}{MN}} \sum_s \mathfrak{e}_s \gamma_s F(\mathfrak{q}\mathfrak{n}).$$

Die Wellenfunktion für den Schwingungszustand mit der Energie $\sum_s \hbar\omega_s \nu_s$ ist für einen bestimmten Satz von Quantenzahlen $\{\nu_s\}$ der Oszillatoren

$$\Phi_{\{\nu_s\}} = \prod_s \varphi_{\nu_s}\left(\frac{\gamma_s}{\alpha_s}\right) \quad \text{mit} \quad \alpha_s = \sqrt{\frac{\hbar}{\omega_s}};$$

$\varphi_{\nu_s}(\gamma_s/\alpha_s)$ ist die normierte Wellenfunktion des harmonischen Oszillators vom Typ s zum Zustand mit der Quantenzahl ν_s.

Der Anfangszustand des Systems aus Kristall und Neutron mit der Energie $\hbar^2k^2/2\mu$ kann in erster Näherung durch die Wellenfunktion

$$|a\rangle = \Phi_{\{\nu_s\}} \exp\{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}\}$$

dargestellt werden, der Endzustand durch die Funktion

$$|b\rangle = \Phi_{\{\nu_s'\}} \exp\{i\mathfrak{k}'\mathfrak{r}\}.$$

In Bornscher Näherung ist die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für den Übergang aus dem Anfangszustand $|a\rangle$ in den Endzustand $|b\rangle$ mit einer bestimmten Richtung des Wellenzahlvektors $\mathfrak{k}'$ des Neutrons infolge der Störung (115.2)

$$\mathrm{d}P_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b|V|a\rangle|^2 \,\mathrm{d}\varrho(E_b) \tag{115.6}$$

mit

$$\langle b|V|a\rangle = -\frac{2\pi\hbar A}{\mu} \sum_{\mathfrak{n}} \exp\{i\mathfrak{n}(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}')\} \prod_s M_{\nu_s'\nu_s}(\mathfrak{n}) \tag{115.7}$$

und

$$M_{\nu_s'\nu_s}(\mathfrak{n}) \equiv \int \exp\left\{i(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}')\,\mathfrak{e}_s\gamma_s F(\mathfrak{q}\mathfrak{n}) \sqrt{\frac{2}{MN}}\right\} \varphi_{\nu_s'}\varphi_{\nu_s}\,\mathrm{d}\gamma_s; \tag{115.8}$$

$\mathrm{d}\varrho(E_b)/\mathrm{d}\Omega = \mu k'/(2\pi)^3\hbar^2$ ist die Dichte der Endzustände im Raumwinkel 1 und pro Energieeinheit. Auf Grund der Eigenschaften der normierten Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators kann man zeigen [74]:

$$M_{n+\lambda,n}(x) \equiv \int \exp\left(\frac{x\gamma}{2}\right) \varphi_{n+\lambda}\left(\frac{\gamma}{\alpha}\right) \varphi_n\left(\frac{\gamma}{\alpha}\right) \mathrm{d}\gamma =$$

$$= \frac{\exp\left(\frac{1}{4}x^2\right)}{\sqrt{n!(n+\lambda)!}} \sum_\nu \binom{n+\lambda}{\nu+\lambda} \frac{n!}{\nu!} \left(\frac{x^2}{2}\right)^{\nu+\frac{\lambda}{2}}. \tag{115.8a}$$

Die Matrixelemente (115.8) ergeben sich aus (115.8a) durch die Substitution

$$x = i(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}')\,\mathfrak{e}_s F(\mathfrak{q}\mathfrak{n}) \sqrt{\frac{2\hbar}{MN\omega_s}}.$$

Da $x \sim N^{-1/2}$ ist, braucht man für große N in der Reihe (115.8a) nur die Terme mit den kleinsten x-Potenzen beizubehalten:

$$\left.\begin{aligned} M_{\nu_s \nu_s}(\mathfrak{n}) &= 1 - \frac{1}{2} Q_s^2 \left(\nu_s + \frac{1}{2}\right) F^2(\mathfrak{q}\mathfrak{n}); \\ M_{\nu_s+1,\,\nu_s}(\mathfrak{n}) &= \mathrm{i} Q_s \sqrt{\frac{\nu_s+1}{2}}\, F(\mathfrak{q}\mathfrak{n}); \\ M_{\nu_s-1,\,\nu_s}(\mathfrak{n}) &= -\mathrm{i} Q \sqrt{\frac{\nu_s}{2}}\, F(\mathfrak{q}\mathfrak{n}), \end{aligned}\right\} \tag{115.9}$$

mit

$$Q_s \equiv (\mathfrak{k} - \mathfrak{k}'_s)\, \mathfrak{e}_s \sqrt{\frac{2\hbar}{MN\omega_s}}. \tag{115.10}$$

Wir dividieren (115.6) durch die Geschwindigkeit der einfallenden Neutronen $\hbar k/\mu$ und durch die Zahl N der Kerne im Kristall und erhalten dadurch den effektiven Streuquerschnitt pro Kern in den Raumwinkel 1

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{\mu^2 k'}{N(2\pi)^2 \hbar^4 k} |\langle b| V |a\rangle|^2. \tag{115.11}$$

Für elastische Streuung sind $k' = k$ und $\nu'_s = N_s$. Setzen wir mit diesen Werten (115.7) in (115.11) ein, so finden wir

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_e}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{|A|^2}{N} \left| \sum_{\mathfrak{n}} \exp\{\mathrm{i}\,\mathfrak{n}(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}')\} \right|^2 M^2, \tag{115.12}$$

mit

$$M^2 = \left\{ \prod_s M_{\nu_s \nu_s}(\mathfrak{n}) \right\}^2 = \left\{ \prod_s \left[1 - \frac{1}{2} Q_s^2 \left(\nu_s + \frac{1}{2}\right) F^2(\mathfrak{q}\mathfrak{n}) \right] \right\}^2.$$

Für kleine x ist $1 - x \approx \mathrm{e}^{-x}$, und man kann den letzten Ausdruck umformen in

$$M^2 = \exp\left\{ -\sum_s Q_s^2 \left(\nu_s + \frac{1}{2}\right) F^2(\mathfrak{q}\mathfrak{n}) \right\}.$$

Weiter können wir auf Grund der Definition (115.5) der Funktionen $F(\mathfrak{q}\mathfrak{n})$ bei der Summation über s (wir erinnern daran, daß die Summation über s die Summation über alle $\mathfrak{q}$ einschließt) die Glieder paarweise zusammenfassen, die sich nur durch das Vorzeichen von q_s unterscheiden. Unter Beachtung von

$$F^2_{q_3>0}(\mathfrak{q}\mathfrak{n}) + F^2_{q_3<0}(\mathfrak{q}\mathfrak{n}) = 1$$

bekommen wir

$$M^2 = \exp\left\{ -\frac{1}{2} \sum_s Q_s^2 \left(\nu_s + \frac{1}{2}\right) \right\} \tag{115.13}$$

Um mit den experimentellen Ergebnissen vergleichen zu können, muß man den erhaltenen Ausdruck über alle Anfangszustände der Gitterschwingungen mitteln.

Durch diese Mittelung werden die Quantenzahlen ν_s in (115.13) durch die Mittelwerte $\bar{N}_s = (e^{\hbar\omega_s/T} - 1)^{-1}$ ersetzt, wenn T die Temperatur des Kristalls in Energieeinheiten ist.

Der effektive Querschnitt der elastischen Streuung von Neutronen an einem Kristall ist pro Kern

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{|A|^2}{N} \left| \sum_{\mathfrak{n}} \exp\{i\mathfrak{n}(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}')\} \right|^2 \exp(-2W), \tag{115.14}$$

mit

$$W \equiv \frac{1}{4} \sum_s \left(\bar{\nu}_s + \frac{1}{2}\right) Q_s^2. \tag{115.15}$$

Wir vergleichen nun (115.14) mit dem Ausdruck (114.15), den wir in § 114 für festgehaltene Kerne in den Gitterpunkten erhalten haben. Die mögliche Auslenkung der Kerne aus den Ruhlagen verringert den effektiven Streuquerschnitt um den Faktor $\exp(-2W)$; dieser Faktor hängt von der Temperatur und den Eigenschaften des Kristalls ab.

Zur expliziten Berechnung von W benutzen wir ein vereinfachtes Modell für die Gitterschwingungen — das Debye-Modell. Dabei wird die Geschwindigkeit der Schallwellen im Festkörper als unabhängig von der Polarisation vorausgesetzt. In diesem Falle kann man nach Einsetzen von (115.10) in (115.15) die Summation über die Polarisation der Phononen leicht ausführen. Wegen

$$\sum_j |(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}')\, \mathfrak{e}_{\mathfrak{q}j}|^2 = (\mathfrak{k} - \mathfrak{k}')^2$$

wird

$$W = \frac{\hbar(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}')^2}{4MN} \sum_{\mathfrak{q}} \frac{1 + 2\bar{\nu}_{\mathfrak{q}}}{\omega_{\mathfrak{q}}}, \tag{115.16}$$

$\sum_{\mathfrak{q}}$ bedeutet die Summe über alle möglichen Frequenzen der Normalschwingungen. Da im Volumen V im Frequenzintervall $\omega, \omega + d\omega$ $V\omega^2\, d\omega/2\pi^2 c^3$ Normalschwingungen mit einer bestimmten Polarisation enthalten sind, kann man von der Summe zum Integral übergehen und hat

$$\sum_{\mathfrak{q}} \frac{1 + 2\bar{\nu}_{\mathfrak{q}}}{\omega_{\mathfrak{q}}} = \frac{V}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_{\max}} (1 + 2\bar{\nu})\, \omega\, d\omega, \tag{115.17}$$

wobei $\omega_{\max}^3 = 6\pi^2 c^3 \frac{N}{V}$ aus der Bedingung

$$\frac{V}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_{\max}} \omega^2\, d\omega = N$$

bestimmt wird.

Durch Verwendung von $\bar{\nu}$ in (115.17) bringen wir (115.16) in die Gestalt

$$W = \frac{3\hbar(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}')^2}{2M\omega_{max}^3}\left[\frac{\omega_{max}^2}{4} + \int\limits_0^{\omega_{max}} \frac{\omega\,d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)-1}\right].$$

Für elastische Streuung ist $(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}')^2 = 4k^2\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ mit dem Streuwinkel ϑ. Ferner setzen wir $h\omega_{max} = \Theta$ (Debye-Temperatur in Energieeinheiten) und bekommen

$$W = \frac{6\hbar^2k^2\sin^2\frac{\vartheta}{2}}{M\Theta}\left[\frac{1}{4} + D(x)\right], \tag{115.18}$$

mit

$$D(x) \equiv \frac{1}{x^2}\int\limits_0^x \frac{x'\,dx'}{e^{x'}-1}, \quad x = \frac{\Theta}{T}.$$

Wie man leicht sieht, ist

$$D(x) \approx \begin{cases} \frac{\pi^2}{6}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 & \text{für} \quad T \ll \Theta; \\ \frac{T}{\Theta} & \text{für} \quad T \gg \Theta. \end{cases}$$

Der Faktor W verursacht eine Schwächung der elastischen kohärenten Streuung für alle Streuwinkel $\vartheta \neq 0$. W wird mit zunehmendem Streuwinkel, wachsender Neutronenenergie und Kristalltemperatur größer. Für $T = \Theta$ ist der Faktor W größenordnungsmäßig gleich μ/M, wenn μ die Masse des Neutrons und M die Masse eines streuenden Kerns sind. Für schwere Kerne wird daher $e^{-2W} \approx 1$, und die Auslenkung der Kerne aus der Ruhlage beeinflußt die Intensität der kohärenten Streuung nicht wesentlich.

XII. ELEMENTARE THEORIE DER MOLEKÜLE UND DER CHEMISCHEN BINDUNG

§ 116. Adiabatische Näherung

Bei der Untersuchung der Eigenschaften von Molekülen und Festkörpern hat man es mit der quantenmechanischen Behandlung von Systemen aus Elektronen und Atomkernen zu tun. Da die Atomkerne 10000- bis 100000mal schwerer als die Elektronen sind, bewegen sie sich im Mittel bedeutend langsamer als die Elektronen. Aus diesem Grunde kann man Moleküle und Festkörper näherungsweise so behandeln, daß man die Kerne in nullter Näherung als ruhend ansieht und die Bewegung der Kerne in den höheren Näherungen mit den Methoden der Störungstheorie erfaßt. Diese Näherung wird als *adiabatische Näherung* bezeichnet.

Um uns mit den Grundideen der adiabatischen Näherung vertraut zu machen, betrachten wir ein System aus mehreren Elektronen mit der Masse μ und Atomkernen mit der Masse M. Die Gesamtheit der Koordinaten aller Elektronen in bezug auf den Massenmittelpunkt des gesamten Systems bezeichnen wir mit r, die Gesamtheit der Koordinaten der Kerne mit R. Der Hamilton-Operator für den inneren Zustand des Systems ist

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{T}_R + \boldsymbol{T}_r + \boldsymbol{V}(r, R), \tag{116.1}$$

mit dem Operator für die kinetische Energie der Elektronen (leichte Teilchen)

$$\boldsymbol{T}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_i \frac{\partial^2}{\partial r_i^2}$$

und dem Operator für die kinetische Energie der Kerne (schwere Teilchen)

$$\boldsymbol{T}_R = -\frac{\hbar^2}{2M}\sum_i \frac{\partial^2}{\partial R_i^2}.$$

$\boldsymbol{V}(r, R)$ ist der Operator für die potentielle Energie der Wechselwirkung aller Teilchen.

Die adiabatische Näherung basiert auf der Voraussetzung, daß man den Operator für die kinetische Energie der schweren Teilchen $\boldsymbol{T}_R$ als kleine Störung ansehen kann. Früher haben wir normalerweise einen Teil des Wechselwirkungsoperators als Störoperator verwendet.

Wir schreiben also den Operator (116.1) in der Form

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{T}_R, \tag{116.1a}$$

mit

$$\boldsymbol{H}_0 = \boldsymbol{T}_r + \boldsymbol{V}(r, R). \tag{116.2}$$

In nullter Näherung kann man die Masse der schweren Teilchen als unendlich groß ansehen, und die Bestimmung der stationären Zustände des Systems reduziert sich auf die Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$[\boldsymbol{H}_0 - \varepsilon_n(R)]\varphi_n(R, r) = 0 \tag{116.3}$$

für fixierte Koordinaten R der schweren Teilchen. Der Index n bedeutet den Satz der Quantenzahlen, die einen stationären Zustand festlegen. Für jeden solchen Zustand zu einem bestimmten n gehen die Koordinaten R der schweren Teilchen als Parameter in die Energie $\varepsilon_n(R)$ und die Wellenfunktionen $\varphi_n(R, r)$ des Systems ein. Die Funktionen $\varphi_n(R, r)$ beschreiben also den Zustand der leichten Teilchen bei fixierten Koordinaten R oder bei unendlich langsamer Änderung von R (adiabatische Änderung).

Wir wollen die Lösung der Gleichung (116.3) als bekannt ansehen (einfache Fälle für die Lösung ähnlicher Gleichungen werden in den folgenden Paragraphen behandelt). Zur Bestimmung der stationären Zustände des Systems mit dem vollständigen Hamilton-Operator (116.1), d. h. zur Lösung der Gleichung

$$(\boldsymbol{H} - E)\Psi(R, r) = 0\,, \tag{116.4}$$

machen wir den Ansatz

$$\Psi(R, r) = \sum_n \Phi_n(R)\varphi_n(R, r) \tag{116.5}$$

mit den Eigenfunktionen $\varphi_n(R, r)$ des Operators $\boldsymbol{H}_0$ in der adiabatischen Näherung. Der Operator $\boldsymbol{H}_0$ kann sowohl ein diskretes als auch ein kontinuierliches Spektrum haben; das Zeichen $\sum_n$ in (116.5) ist daher im allgemeineren Sinne als Summation über die diskreten Zustände und als Integration über die kontinuierlichen Zustände aufzufassen.

Nun setzen wir (116.5) in (116.4) ein, multiplizieren mit $\varphi_m^*(R, r)$, integrieren über die Koordinaten der leichten Teilchen und bekommen das Gleichungssystem

$$(\boldsymbol{T}_R + \varepsilon_m(R) - E)\Phi_m(R) = \sum_n \Lambda_{mn}\Phi_n(R) \tag{116.6}$$

mit dem Operator

$$\Lambda_{mn} = \frac{\hbar^2}{M}\sum_i \int \varphi_m^*(R, r)\,\frac{\partial}{\partial R_i}\,\varphi_n(R, r)\,\mathrm{d}r\,\frac{\partial}{\partial R_i} - \int \varphi_m^*(R, r)\boldsymbol{T}_R\varphi_n(R, r)\,\mathrm{d}r\,. \tag{116.7}$$

(116.6) gilt exakt. Kann man den Operator (116.7) als klein ansehen (die Voraussetzungen dafür werden wir später klären), dann kann man (116.6) durch sukzessive Approximationen näherungsweise lösen. In nullter (adiabatischer) Näherung werden die rechten Seiten von (116.6) Null gesetzt. Das Gleichungssystem (116.6) zerfällt also in adiabatischer Näherung in ein System ungekoppelter Gleichungen

$$[\boldsymbol{T}_R + \varepsilon_m(R)]\Phi_{m\nu}^0(R) = E_{m\nu}^0\Phi_{m\nu}^0 \tag{116.8}$$

für jeden Zustand des leichten Teilchens mit den Quantenzahlen m. Nach (116.8) wird die Bewegung der schweren Teilchen durch die potentielle Energie $\varepsilon_m(R)$

bestimmt; das ist die Energie der leichten Teilchen nach (116.3) bei festgehaltenen schweren Teilchen.

In adiabatischer Näherung haben wir also als Wellenfunktion (116.5) des Systems das einfache Produkt

$$\Psi_{m\nu} = \Phi^0_{m\nu}(R)\varphi_m(R, r), \tag{116.9}$$

d. h., zu jedem Zustand der leichten Teilchen mit den Quantenzahlen m gehören die Zustände der schweren Teilchen mit den Quantenzahlen ν.

Die adiabatische Näherung ist dann zulässig, wenn sich die Lösung der exakten Gleichung (116.6) und die Lösung der Gleichungen in nullter Näherung (116.8) nur wenig voneinander unterscheiden. Mit Hilfe der Störungstheorie kann man zeigen, daß die adiabatische Näherung brauchbar ist, wenn die Ungleichung

$$|\langle\Phi^0_{m\nu}|\Lambda_{mn}|\Phi^0_{n\nu'}\rangle| \ll |E^0_{m\nu} - E^0_{n\nu'}| \tag{116.10}$$

für $m \neq n$ und beliebige Quantenzahlen ν und ν' erfüllt ist. Um diese Ungleichung genauer zu untersuchen, befassen wir uns eingehender mit der Lösung von (116.8). Die potentielle Energie $\varepsilon_m(R)$ dieser Gleichung ist die Energie der Elektronen im Zustand m bei fixierter Lage der Kerne. Wir bezeichnen den vollständigen Satz der Quantenzahlen der Elektronenzustände mit der niedrigsten Energie mit 0. Die Energie dieses Zustandes $\varepsilon_0(R)$ hängt von der Konfiguration der Kerne ab. Die Gleichgewichtslage R_0 der Kerne wird aus der Forderung bestimmt, daß $\varepsilon_0(R)$ ein Minimum sein soll. Wir entwickeln $\varepsilon_0(R)$ nach Potenzen der Abweichungen von der Gleichgewichtslage und beschränken uns auf quadratische Glieder in den Abweichungen. Durch Übergang zu den Normalkoordinaten bekommen wir in den dimensionslosen Veränderlichen (§ 33)

$$\varepsilon_0(R) = \varepsilon_0(R_0) + \frac{\hbar}{2}\sum_s \omega_{s0}\xi_s^2, \tag{116.11}$$

ω_{s0} sind die Frequenzen der Normalschwingungen um die Gleichgewichtslage für den Elektronenzustand 0. Wir vernachlässigen im Operator $\boldsymbol{T}_R$ die Rotation des ganzen Systems und formen den Hamilton-Operator der Gleichung (116.8) für den Elektronenzustand 0 um:

$$\boldsymbol{T}_R + \varepsilon_0(R) \approx \frac{\hbar}{2}\sum_s \omega_{s0}\left(\xi_s^2 - \frac{\partial^2}{\partial\xi_s^2}\right) + \varepsilon_0,$$

ε_0 ist darin ein konstanter Summand, die Energie $\varepsilon_0(R)$ für $R = R_0$. Zu einem anderen Elektronenzustand mit den Quantenzahlen m werden andere Gleichgewichtslagen der Kerne gehören. Bei einigen solchen Zuständen wird das Minimum der Energie $\varepsilon_m(R)$ dann erreicht, wenn das System in einzelne Teile zerfällt. Diese Zustände erfordern eine besondere Behandlung. Hier wollen wir uns nur mit solchen Fällen befassen, bei denen der Übergang des Systems in einen neuen Elektronenzustand nur eine Änderung der Gleichgewichtslage der Kerne und eine Änderung der Frequenzen der Normalschwingungen bewirken kann. In diesen Fällen werden in der Entwicklung von $\varepsilon_m(R)$ nach Potenzen der Abweichung aus der Gleichgewichtslage für den Elektronenzustand 0 zusätzlich Glieder mit ersten

Potenzen der Abweichungen auftreten. Für kleine Abweichungen von der Gleichgewichtslage haben wir daher

$$\boldsymbol{T}_R + \varepsilon_m(R) \approx \frac{\hbar}{2} \sum_s \omega_{sm} \left[(\xi_s - \xi_{sm})^2 - \frac{\partial^2}{\partial \xi_s^2} \right] + \varepsilon_m \tag{116.12}$$

mit einem konstanten Summanden ε_m. Die Größen ξ_{sm} bestimmen die Verschiebungen der Gleichgewichtslagen beim Übergang der Elektronen aus dem Zustand 0 in den Zustand m. Im Zustand 0 sind die $\xi_{s0} = 0$.

Mit Hilfe von (116.12) kann man die Gleichung zur Berechnung der Bewegung der Kerne zu den Elektronenzuständen m in adiabatischer Näherung (unter Vernachlässigung einer Rotation des Systems) umformen zu

$$\left\{ \frac{\hbar}{2} \sum_s \omega_{sm} \left[(\xi_s - \xi_{sm})^2 - \frac{\partial^2}{\partial \xi_s^2} \right] - (E_{m\nu}^0 - \varepsilon_m) \right\} \Phi_{m\nu} = 0 . \tag{116.13}$$

Der Hamilton-Operator in (116.13) ist die Summe von Hamilton-Operatoren harmonischer Oszillatoren mit den Frequenzen ω_{sm}. Der Zustand des Systems wird also in adiabatischer Näherung durch die Quantenzahlen m (für den Elektronenzustand) und die Quantenzahlen ν festgelegt. Die letzteren verwenden wir zur kürzeren Bezeichnung des Satzes der Quantenzahlen n_s, von denen jede einzelne den Zustand eines harmonischen Oszillators mit einer Eigenschwingung vom Typ s angibt, d. h.

$$\nu = n_1, n_2, \ldots \equiv \{n_s\} .$$

Die Energie des Systems im Zustand $m \{n_s\}$ ist

$$E_{m\{n_s\}} = \varepsilon_m + \hbar \sum_s \omega_{sn} \left(n_s + \frac{1}{2} \right) . \tag{116.14}$$

Die Wellenfunktion dieses Zustandes ist ein Produkt aus den Wellenfunktionen der einzelnen Oszillatoren und der Elektronenwellenfunktion

$$|m\{n_s\}\rangle = \varphi_m(Rr) \prod_s \chi_{n_s}(\xi_s - \xi_{sm}), \tag{116.15}$$

$\chi_{n_s}(\xi_s - \xi_{sm})$ ist die Wellenfunktion eines harmonischen Oszillators vom Typ s, der um die Ruhlage ξ_{sm} schwingt.

Zur Abschätzung des Matrixelementes

$$\langle \Phi_{m\nu}^0 | \boldsymbol{\Lambda}_{mn} | \Phi_{n\nu'}^0 \rangle \tag{116.16}$$

in (116.10) lassen wir im Operator (116.7) den nicht so wesentlichen Summanden mit den zweiten Ableitungen der Elektronenfunktionen nach den Orten der Kerne weg. Weiter vernachlässigen wir die Änderung der Schwingungsfrequenzen der Kerne beim Übergang der Elektronen in verschiedene Zustände, d. h., wir setzen $\omega_{sm} \approx \omega_s$. Nun können wir den Operator für die kinetische Energie der Kernschwingungen in der Form

$$\boldsymbol{T}_R \approx -\frac{\hbar}{2} \sum_s \omega_s \frac{\partial^2}{\partial \xi_s^2}$$

schreiben; demnach ist

$$\Lambda_{mn} = -\hbar \sum_s \int \varphi_m^*(Rr) \frac{\partial}{\partial \xi_s} \varphi_n(Rr) \mathrm{d}r \cdot \omega_s \frac{\partial}{\partial \xi_s} = \\ = -\hbar \sum_s B_{mn}(s) \omega_s \frac{\partial}{\partial \xi_s} + \cdots, \tag{116.17}$$

wobei durch das Matrixelement

$$B_{mn}(s) = \left[\int \varphi_m^*(Rr) \frac{\partial}{\partial \xi_s} \varphi_n(Rr) \mathrm{d}r \right]_{R = R_0} \tag{116.18}$$

die Änderung der Wellenfunktionen der Elektronenzustände bei einer Änderung der Lage der Kerne infolge einer Änderung der Normalkoordinate s berücksichtigt wird.

Mit Hilfe von (s. (33.22))

$$\frac{\partial}{\partial \xi_s} \chi_{n_s} = \sqrt{\frac{n_s}{2}} \chi_{n_s - 1} - \sqrt{\frac{n_s + 1}{2}} \chi_{n_s + 1}$$

und von $\Phi^0_{n\nu} = \prod_s \chi_{n_s}(\xi_s - \xi_{sn})$ bringen wir das Matrixelement (116.16) in die Form

$$\langle \Phi^0_{m\nu} | \Lambda_{mn} | \Phi^0_{n\nu'} \rangle = -\hbar \sum_s B_{mn}(s) \omega_s \left\{ \sqrt{\frac{n_s}{2}} M^{mn}_{n_s, n_s - 1} \prod_{\substack{s' \\ (s' \neq s)}} M^{mn}_{n_{s'}, n'_{s'}} - \right. \\ \left. - \sqrt{\frac{n_s + 1}{2}} M^{mn}_{n_s, n_s + 1} \prod_{\substack{s' \\ (s' \neq s)}} M^{mn}_{n_{s'}, n'_{s'}} \right\}, \tag{116.19}$$

mit

$$M^{mn}_{n_s, n'_s} = \int \chi_{n_s}(\xi_s - \xi_{sm}) \chi_{n'_s}(\xi_s - \xi_{sn}) \mathrm{d}\xi_s. \tag{116.20}$$

Bis auf Terme der Größenordnung $(\xi_{sm} - \xi_{sn})^2$ sind die Matrixelemente $M^{mn}_{n_s, n'_s}$ für $n'_s \neq n_s, n_s \pm 1$ gleich Null. Für $n'_s = n_s, n_s \pm 1$ haben wir

$$\left. \begin{aligned} M^{mn}_{n_s n_s} &= 1 - \frac{1}{2} \left(n_s + \frac{1}{2} \right) (\xi_{sm} - \xi_{sn})^2; \\ M^{mn}_{n_s, n_s + 1} &= \sqrt{\frac{n_s + 1}{2}} (\xi_{sm} - \xi_{sn}); \\ M^{mn}_{n_s, n_s - 1} &= -\sqrt{\frac{n_s}{2}} (\xi_{sm} - \xi_{sn}). \end{aligned} \right\} \tag{116.21}$$

Unterscheiden sich die Zustände ν' von den Zuständen ν nur durch $n'_\sigma = n_\sigma + 1$ und sind alle übrigen $n'_s = n_s$, dann ist nach (116.14) (unter Vernachlässigung der Frequenzänderung)

$$E_{m\nu} - E_{n\nu'} = \varepsilon_m - \varepsilon_n - \hbar \omega_\sigma.$$

Dabei wird aus dem Matrixelement (116.19)

$$\langle \Phi^0_{m\nu} | \Lambda_{mn} | \Phi^0_{n\nu'} \rangle = \hbar \omega_\sigma B_{mn}(\sigma) \frac{n_\sigma + 1}{2} (\xi_{\sigma m} - \xi_{\sigma n}),$$

und die Ungleichung (116.10) lautet jetzt

$$\left| \hbar\omega_\sigma B_{mn}(\sigma)\frac{n_\sigma+1}{2}(\xi_{\sigma m}-\xi_{\sigma n})\right| \ll |\varepsilon_m-\varepsilon_n-\hbar\omega_\sigma|. \qquad (116.22)$$

Besteht der einzige Unterschied zwischen den Zuständen ν' und ν in $n_\sigma' = n_\sigma - 1$, alle anderen $n_s' = n_s$, dann ist

$$E_{m\nu}-E_{n\nu'}=\varepsilon_m-\varepsilon_n+\hbar\omega_s,$$

und das Matrixelement (116.19) erhält die Gestalt

$$\langle\Phi^0_{m\nu}|\Lambda_{mn}|\Phi^0_{n\nu'}\rangle=\frac{1}{2}\hbar\omega_\sigma B_{mn}(\sigma)n_\sigma(\xi_{\sigma m}-\xi_{\sigma n}).$$

Die Ungleichung (116.10) kann man daher jetzt so schreiben:

$$|\hbar\omega_\sigma B_{mn}(\sigma)n_\sigma(\xi_{\sigma m}-\xi_{\sigma n})| \ll |\varepsilon_m-\varepsilon_n+\hbar\omega_\sigma|. \qquad (116.23)$$

Aus (116.22) und (116.23) ergibt sich folgende hinreichende Bedingung für die Brauchbarkeit der adiabatischen Näherung: Die Schwingungsfrequenzen der Kerne ω_σ müssen klein gegenüber den Frequenzen zu den Elektronenzuständen sein, d. h.

$$\hbar\omega_\sigma \ll |\varepsilon_m-\varepsilon_n|. \qquad (116.24)$$

Die Bedingung (116.24) ist nur hinreichend, aber nicht notwendig. Manchmal ist die Voraussetzung (116.10) für die adiabatische Näherung auch dann erfüllt, wenn $B_{mn}(\sigma)$ und $|\xi_{\sigma m}-\xi_{\sigma n}|$ klein sind, aber die Bedingung (116.24) nicht erfüllt ist.

Zur Abschätzung der Größenordnung der Energie der Elektronen in Molekülen und der Schwingungsenergie der Kerne kann man folgende einfachen qualitativen Überlegungen anstellen. Die Energie der Elektronen in einem Molekül ist von der Größenordnung

$$\varepsilon \sim \frac{\hbar^2}{\mu d^2}, \qquad (116.25)$$

wenn d die lineare Ausdehnung des Moleküls ist. Die Schwingungsenergie der Kerne ist $E_{\text{schw}} = \hbar\sqrt{k/M}$; k ist der Elastizitätskoeffizient, der die potentielle Energie der Kernschwingungen bestimmt. Da die potentielle Energie der Kernschwingungen (s. (116.8)) die Elektronenenergie ist, haben wir

$$k=\left(\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial R^2}\right)_{R=R_0}\sim\frac{\varepsilon}{d^2},$$

und weiter

$$E_{\text{schw}}=\hbar\sqrt{\frac{\varepsilon}{Md^2}}\approx\frac{\hbar^2}{d^2\sqrt{\mu M}}\approx\sqrt{\frac{\mu}{M}}\,\varepsilon. \qquad (116.26)$$

Bei vielen Rechnungen mit den Wellenfunktionen der adiabatischen Näherung werden nicht die Funktionen (116.9), sondern die Funktionen

$$\Psi^0_{m\nu}=\Phi^0_{m\nu}(R)\varphi_m(r,R_0).$$

benutzt; R_0 entspricht der Gleichgewichtskonfiguration der Kerne. Diese Näherung ist nur dann möglich, wenn der Mittelwert der Amplitude der Nullpunktsschwingungen $\sqrt{\langle x^2\rangle}$ um die Gleichgewichtslage bedeutend kleiner als die Ausdehnung des Moleküls ist. Nach (33.19) ist $\langle x^2\rangle \approx \hbar/M\omega = \hbar^2/ME_{\text{schw}}$. In diesen Ausdruck setzen wir die Werte (116.26) und (116.25) ein und bekommen

$$\eta \equiv \frac{\sqrt{\langle x^2\rangle}}{d} \approx \left[\frac{\mu}{M}\right]^{1/4} \ll 1.$$

In der Arbeit von BORN und OPPENHEIMER [75] ist die Energie eines Moleküls als Potenzreihe bezüglich des kleinen Parameters η ausgerechnet worden. Die Energie der Elektronen ist bezüglich η von nullter Ordnung; die Energie der Kernschwingungen ist proportional zu η^2. Die Energie der Molekülrotation ist proportional zu η^4, denn nach (116.25) ist

$$E_{\text{rot}} \sim \frac{\hbar^2}{Md^2} = \frac{\mu}{M}\frac{\hbar^2}{\mu d^2} \approx \frac{\mu}{M}\varepsilon.$$

§ 117. Das Wasserstoffmolekül

Wir wollen uns jetzt mit der Gleichung (116.3) für die Elektronenenergie in einem Molekül bei festgehaltenen Orten der Kerne befassen (adiabatische Näherung). Als Beispiel behandeln wir das einfachste Molekül — das Wasserstoffmolekül. Dieses besteht aus den beiden Kernen A und B im Abstand R voneinander und den beiden Elektronen 1 und 2 (Abb. 21). Der Hamilton-Operator des

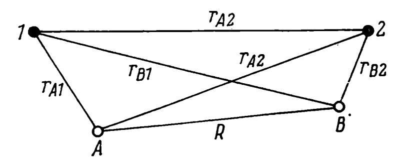


Abb. 21. Bezeichnungen der Abstände zwischen den Elektronen 1 und 2 und den Kernen A und B im Wasserstoffmolekül

Moleküls (unter Vernachlässigung der Bewegung der Kerne und der Spin-Bahn-Wechselwirkung) ist

$$\boldsymbol{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - e^2\left[\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{B2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R}\right]. \tag{117.1}$$

Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die Elektronen, die Indizes A und B auf die Kerne.

Wir setzen voraus, daß die Atome genügend weit voneinander entfernt sind. Die Gleichung

$$[\boldsymbol{H}_0 - \varepsilon(R)]\varphi(R, 1, 2) = 0 \tag{117.2}$$

für die stationären Zustände des Systems bei festgehaltener Lage der Kerne kann dann mit der Störungstheorie gelöst werden. Auf das Wasserstoffmolekül ist diese Methode erstmalig von Heitler und London [76] angewandt worden.

Beim Heitler-London-Verfahren wird die Wellenfunktion des Moleküls in nullter Näherung aus den Wellenfunktionen der isolierten Atome aufgebaut. Die Energie des Systems ist in erster Näherung gleich dem Mittelwert von $\boldsymbol{H}_0$ in dem Zustand mit der Wellenfunktion der nullten Näherung. Die Wellenfunktion des Grundzustandes des Moleküls wird aus den Wellenfunktionen des (1s-) Grundzustandes der Wasserstoffatome gebildet. Bei der Wahl der Wellenfunktion in nullter Näherung hat man die Symmetrie der Wellenfunktion infolge der Identität der Elektronen zu berücksichtigen. Zu den beiden möglichen Spinzuständen — dem Singulett- (s) und dem Triplettzustand (t) — gehören zwei Arten von Ortsfunktionen:

$$\varphi_s = [2(1+S^2)]^{-1/2}\{\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)\}, \tag{117.3}$$

$$\varphi_t = [2(1-S^2)]^{-1/2}\{\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1)\}, \tag{117.4}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} \psi_A(1) &= (\pi a^3)^{-1/2}\exp\left(-\frac{r_{A1}}{a}\right); \quad \psi_B(2) = (\pi a^3)^{-1/2}\exp\left(-\frac{r_{B2}}{a}\right); \\ \psi_A(2) &= (\pi a^3)^{-1/2}\exp\left(-\frac{r_{A2}}{a}\right); \quad \psi_B(1) = (\pi a^3)^{-1/2}\exp\left(-\frac{r_{B1}}{a}\right); \end{aligned}\right\} \tag{117.5}$$

$a = \hbar^2/\mu e^2$ ist die atomare Längeneinheit;

$$S = \int \psi_A(1)\psi_B(1)\mathrm{d}\tau = \frac{1}{\pi a^3}\int_0^\infty \exp\left(-\frac{r_{A1}+r_{B1}}{a}\right)\mathrm{d}\tau \tag{117.6}$$

ist das *Überlappungsintegral der Wellenfunktionen.*

S kann einfach in elliptischen Koordinaten

$$\mu = \frac{r_{A1}+r_{B1}}{R}, \quad \nu = \frac{r_{A1}-r_{B1}}{R}, \quad \varphi, \tag{117.7}$$

berechnet werden; φ ist dabei der Drehwinkel um die Verbindungslinie zwischen den beiden Kernen. Das Volumenelement in diesen Koordinaten ist

$$\mathrm{d}\tau = \frac{R^3}{8}(\mu^2 - \nu^2)\,\mathrm{d}\mu\,\mathrm{d}\nu\,\mathrm{d}\varphi.$$

Die Integrationsgrenzen sind

$$1 \leqq \mu < \infty, \quad -1 \leqq \nu \leqq 1, \quad 0 \leqq \varphi \leqq 2\pi.$$

In den Koordinaten μ, ν und φ lautet (117.6)

$$S = \frac{\varrho^3}{8\pi}\int_1^\infty \mathrm{e}^{-\varrho\mu}\,\mathrm{d}\mu\int_{-1}^1(\mu^2-\nu^2)\,\mathrm{d}\nu\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi = \left(1+\varrho+\frac{\varrho^2}{3}\right)\mathrm{e}^{-\varrho}, \tag{117.8}$$

mit $\varrho = R/a$. Bei der Berechnung von (117.8) haben wir das folgende Integral benutzt:

$$\int_1^\infty \mu^n e^{-\varrho\mu}\, d\mu = \frac{n!\, e^{-\varrho}}{\varrho^{n+1}} \sum_{k=0}^{n} \frac{\varrho^k}{k!} \equiv D_n(\varrho). \tag{117.9}$$

Zur Berechnung der Energie des Systems im Singulett- und im Triplettzustand hat man in der ersten Ordnung der Störungstheorie die Integrale

$$\mathscr{E}_s = \int \varphi_s H_0 \varphi_s\, d\tau \quad \text{und} \quad \mathscr{E}_t = \int \varphi_t H_0 \varphi_t\, d\tau$$

auszurechnen. Wir setzen in diese Ausdrücke (117.1), (117.3) und (117.4) ein. Die Wellenfunktionen (117.1) sind Eigenfunktionen der Operatoren der isolierten Atome zu der Energie E_{1s}, zum Beispiel

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{A1}}\right)\psi_A(1) = E_{1s}\psi_A(1).$$

Wir erhalten also

$$\Delta\mathscr{E}_s = \mathscr{E}_s - 2E_{1s} = \frac{Q+A}{1+S^2}; \quad \Delta\mathscr{E}_t = \mathscr{E}_t - 2E_{1s} = \frac{Q-A}{1-S^2}, \tag{117.10}$$

mit

$$Q = \int \psi_A^2(1)\psi_B^2(2)\left[\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{A2}}\right] d\tau + \frac{e^2}{R} = -\int \psi_A^2(1)\frac{e^2}{r_{B1}}\, d\tau_1 -$$
$$- \int \psi_B^2(2)\frac{e^2}{r_{A2}}\, d\tau_2 + \int \psi_A^2(1)\frac{e^2}{r_{12}}\psi_B^2(2)\, d\tau + \frac{e^2}{R}. \tag{117.11}$$

Das erste Integral in diesem Ausdruck ist der Mittelwert der Coulomb-Wechselwirkung des Atomkerns B mit dem Elektron 1 mit der „Elektronendichte" $\varrho_A(1) = -e\psi_A^2(1)$; in dem letzten Ausdruck ist die Korrelation infolge der Symmetrie der Wellenfunktionen (117.3) und (117.4) nicht enthalten. Das zweite Integral stellt die Wechselwirkung des Elektrons 2 mit dem Atomkern A dar. Die beiden genannten Integrale sind numerisch gleich. Das dritte Integral in (117.11) gibt die Coulomb-Wechselwirkung der beiden Elektronen (ebenfalls ohne Korrelation) an. Das letzte Glied entspricht der Abstoßung der Kerne. Die ganze Größe Q heißt *Coulomb-Integral.*

Die durch das Integral

$$A = \int \psi_A(1)\psi_B(2)\left[\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{A2}}\right]\psi_A(2)\psi_B(1) d\tau =$$
$$= \frac{e^2 S^2}{R} + \int \psi_A(1)\psi_B(2)\frac{e^2}{r_{12}}\psi_A(2)\psi_B(1) d\tau -$$
$$- S\int \psi_A(1)\frac{e^2}{r_{B1}}\psi_B(1) d\tau_1 - S\int \psi_B(2)\frac{e^2}{r_{A2}}\psi_A(2) d\tau_2 \tag{117.12}$$

gegebene Wechselwirkungsenergie ist die *Austauschenergie*; sie stammt von dem Teil der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Kernen, der mit der Korrelation der Elektronen infolge der Symmetrisierung der Wellenfunktionen nach dem Pauli-Prinzip zusammenhängt.

Die Integrale Q und A sind Funktionen des Abstandes zwischen den Kernen. In Abb. 22 ist die Abhängigkeit der Energien $\Delta\mathscr{E}_s$ und $\Delta\mathscr{E}_t$ in eV vom Abstand zwischen den Kernen (in atomaren Maßeinheiten $\varrho = R/a$) aufgetragen. Bei der Annäherung der Wasserstoffatome im Singulettzustand (antiparallele Spins) nimmt die Energie nach Abb. 22 bis zu $R_0 = 1{,}51$ a ab; bei weiterer Verkleinerung des Abstandes wird die Energie schnell größer. Für Wasserstoffatome im Triplettzustand (parallele Spins) nimmt die Energie $\Delta\varepsilon_t$ bei Annäherung der beiden Atome monoton zu, was einer Abstoßung der beiden Atome entspricht.

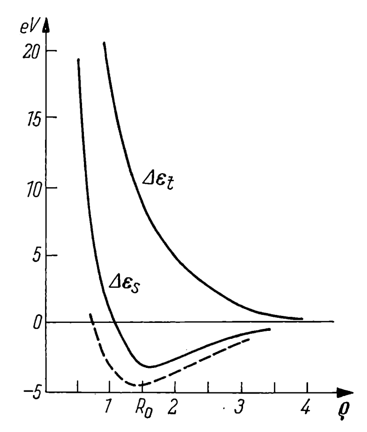


Abb. 22. Energie des Systems aus zwei Wasserstoffatomen in den beiden Spinzuständen: $\Delta\mathscr{E}_t$ Triplettzustand, $\Delta\mathscr{E}_s$ Singulettzustand. Die experimentelle Kurve für den Singulettzustand ist gestrichelt eingezeichnet

Es kann also nur im Singulettzustand aus den Wasserstoffatomen ein Molekül gebildet werden. Der Gleichgewichtsabstand R_0 zwischen den Kernen im stabilen Molekül muß zum Minimum der Energie $\Delta\varepsilon_s$ gehören. Aus der Störungstheorie haben Heitler und London für R_0 den Wert $1{,}51\,a_0 \approx 0{,}80\cdot 10^{-8}$ cm erhalten. Der experimentelle Wert ist $R_0 = 0{,}7395\cdot 10^{-8}$ cm. Die Übereinstimmung zwischen experimentellem und theoretischem Wert ist also recht schlecht. Das hängt damit zusammen, daß die Störungstheorie nur für $R > R_0$ brauchbar ist. Die qualitativen Besonderheiten der Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen im Singulett- und im Triplettzustand werden aber richtig wiedergegeben.

Mit Hilfe der Variationsverfahren ergibt sich eine bedeutend bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die einfachsten Rechnungen stammen von Wang [77]. Zur Berechnung der Energie des Grundzustandes des Wasserstoffmoleküls benutzte Wang einen Ausdruck der Art (117.3). Die Funktionen ψ_A und ψ_B waren darin nicht die Funktionen des Grundzustandes eines Wasserstoffatoms mit der Kernladung $Z = 1$, sondern die Funktionen des Grundzustandes eines Atoms mit der Kernladung Z. Z wird als Variationsparameter angesehen und aus der Bedingung bestimmt, daß die Energie bei festgehaltenem Abstand zwischen den Kernen ein Minimum haben soll. Für den Gleichgewichtszustand der Kerne erhielt Wang den Wert $R_0 = 0{,}76\cdot 10^{-8}$ cm, was bereits besser mit dem experimentellen Wert übereinstimmt als der oben angegebene Wert.

Der Variationsparameter Z ergab sich als 1,166. Mit Hilfe komplizierterer Testfunktionen (mit 13 Variationsparametern) haben JAMES und COOLIDGE [78] die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bedeutend verbessert.

Man kann die verschiedenartige Wechselwirkung der Wasserstoffatome im Singulett- und im Triplettzustand qualitativ leicht verstehen, wenn man die Ortsfunktionen (117.3) und (117.4) betrachtet. Die Ortsfunktion (117.4) für den Triplettzustand hat einen Knoten in der Ebene in der Mitte zwischen den beiden Kernen senkrecht zur Verbindungslinie der Kerne; denn in dieser Ebene ist $\psi_A(1)\,\psi_B(2) = \psi_A(2)\,\psi_B(1)$. Umgekehrt hat die Funktion (117.3) für den Singulettzustand ihr Maximum in dieser Ebene. Im Singulettzustand (für $\varrho \sim 1$) ist also die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den beiden Kernen groß. Die elektrische Anziehung zwischen Elektronen und Kernen gibt Anlaß zu einem gebundenen Zustand. Bei Abständen $R < a$ können sich die Elektronen auch im Singulettzustand nicht zwischen den Kernen aufhalten, deshalb beobachtet man Abstoßung. Im Triplettzustand ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Kernen für alle nicht sehr großen Abstände klein, daher stellt man eine Abstoßung fest, die mit zunehmendem Abstand exponentiell kleiner wird (s. § 124).

Die verschiedenen Eigenschaften des Singulett- und des Triplettzustandes werden quantitativ durch das Austauschintegral A bestimmt. Dem Ausdruck (117.12) für dieses Integral entnehmen wir sofort, daß der Integrand nur in den Raumpunkten von Null verschieden ist, wo das Produkt der Funktionen $\psi_A(1)\,\psi_B(1)$ und $\psi_A(2)\,\psi_B(2)$ von Null verschieden ist, d. h. wo sich die Wellenfunktionen für die Elektronen der beiden Atome „überlappen". Da die Wellenfunktionen in großen Abständen exponentiell abnehmen, fällt auch A in großen Abständen exponentiell ab.

Wir wollen die Integrale Q und A nach dem Heitler-London-Verfahren quantitativ berechnen. Wir verwenden die Wellenfunktionen (117.5) in (117.11), beachten, daß die ersten beiden Integrale gleich sind, und erhalten

$$Q = -\frac{2e^2}{\pi a^3}\int \frac{\exp\left(-\frac{2r_{A1}}{a}\right)}{r_{B1}}\,\mathrm{d}\tau_1 + \int \frac{\psi_A^2(1)e^2\psi_B^2(2)}{r_{12}}\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 + \frac{e^2}{R}. \tag{117.13}$$

Das erste Integral in diesem Ausdruck läßt sich in elliptischen Koordinaten (117.7) leicht berechnen:

$$\int \frac{\exp\left(-\frac{2}{a}r_{A1}\right)}{r_{B1}}\,\mathrm{d}\tau_1 = \frac{\pi R^2}{2}\left\{\int_1^\infty \mu \mathrm{e}^{-\varrho\mu}\,\mathrm{d}\mu \int_{-1}^{1} \mathrm{e}^{-\varrho\nu}\,\mathrm{d}\nu + \int_1^\infty \mathrm{e}^{-\varrho\mu}\,\mathrm{d}\mu \int_{-1}^{1} \nu \mathrm{e}^{-\varrho\nu}\,\mathrm{d}\nu\right\}.$$

Die Integrale über μ in diesem Ausdruck sind Spezialfälle von (117.9), die Integrale über ν sind Spezialfälle von

$$\int_{-1}^{1} \nu^n \mathrm{e}^{-\varrho\nu}\,\mathrm{d}\nu = (-1)^{n+1} D_n(-\varrho) - D_n(\varrho), \tag{117.14}$$

wobei $D_n(\varrho)$ durch (117.9) definiert ist. Mit diesen Ergebnissen erhalten wir endgültig

$$\int \frac{\exp\left(-\frac{2}{a} r_{A1}\right)}{r_{B1}} \mathrm{d}\tau_1 = \frac{\pi a^3}{R} \{1 - \mathrm{e}^{-2\varrho}(1+\varrho)\}. \tag{117.15}$$

Um die sechsfache Integration bei der Berechnung der mittleren Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen loszuwerden, macht man die Umformung

$$\int \frac{\psi_A^2(1) e^2 \psi_B^2(2)}{r_{12}} \mathrm{d}\tau_1 \, \mathrm{d}\tau_2 = \int \varrho_A(1) V_B(1) \, \mathrm{d}\tau_1, \tag{117.16}$$

wobei

$$\varrho_A(1) = -\mathrm{e}\psi_A^2(1); \qquad V_B(1) = -\int \frac{e}{r_{12}} \psi_B^2(2) \, \mathrm{d}\tau_2$$

das vom Elektron 2 beim Kern B im Punkte 1 erzeugte Potential ist, d. h. das Potential der Elektronendichte $\varrho_B(2) = -e\,\psi_B^2(2)$; man kann daher den Wert von $V_B(1)$ aus der Poisson-Gleichung $\triangle \mathrm{V} = -4\pi\varrho$ berechnen. Hat man V einmal berechnet, ist das Integral (117.16) einfach auszurechnen. Wir erhalten somit insgesamt für die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen im Wasserstoffmolekül

$$Q = \frac{e^2}{a\varrho} \mathrm{e}^{-2\varrho} \left(1 + \frac{5}{8}\varrho - \frac{3}{4}\varrho^2 - \frac{1}{6}\varrho^3\right).$$

Im Austauschintegral berechnet man die beiden letzten Summanden wieder in elliptischen Koordinaten (117.7). Die Berechnung des zweiten Summanden ist sehr langwierig. SUGIURA [79] hat diese Rechnungen durchgeführt und für A den folgenden Ausdruck erhalten:

$$A = \frac{e^2}{a} \left\{ \frac{S^2}{\varrho} \left(1 + \frac{6}{5}[C + \ln \varrho]\right) + \mathrm{e}^{-2\varrho} \left[\frac{11}{8} + \frac{103}{20}\varrho + \frac{49}{15}\varrho^2 + \frac{11}{15}\varrho^3\right] + \right.$$
$$\left. + \frac{6M}{5\varrho} [M \, \mathrm{Ei}(-4\varrho) - 2S \, \mathrm{Ei}(-2\varrho)] \right\},$$

$C = 0{,}57722$ ist die Eulersche Konstante, $\mathrm{Ei}(x) \equiv -\int_{-x}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{-\xi}}{\xi} \mathrm{d}\xi$ ist der Integrallogarithmus; $M = \mathrm{e}^{\varrho}(1 - \varrho + \frac{1}{3}\varrho^2)$.

Das Integral A ist für $R > R_0$ negativ. Das Integral Q ist eine kleine positive Größe, nur für einige R ist es negativ und klein. $Q + A$ ist deshalb für $R > R_0$ negativ, $Q - A$ ist positiv.

Wie schon oben erwähnt wurde, haben die Ausbildung von Bindungskräften zwischen den Wasserstoffatomen im Singulettzustand (antiparallele Spins) und die Abstoßung der Atome im Triplettzustand ihre Ursache in der verschiedenen Korrelation der Elektronen in diesen Zuständen. Obwohl diese Korrelation von der relativen Spinstellung der beiden Elektronen abhängt, stammt sie nicht direkt von der Wechselwirkung der magnetischen Momente der Elektronen. Die Energie dieser Wechselwirkung ist viel kleiner als die Austauschenergie. Zur Ausbildung einer chemischen Bindung ist es notwendig, daß die Ortsfunktion bei Vertauschung der Orte der Elektronen symmetrisch ist. In diesem Falle ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Kernen größer, und es kommt

zur Bildung eines stabilen Moleküls. Die direkte Wechselwirkung der Spins der beiden Elektronen spielt praktisch keine Rolle bei der Entstehung der chemischen Bindung; das wird dadurch bestätigt, daß diese Bindung von einem einzigen Elektron erzeugt werden kann. Dieser Fall liegt beim Ion des Wasserstoffmoleküls H_2^+ vor, das aus zwei Kernen mit der Ladung $Z = 1$ und einem Elektron besteht. In der adiabatischen Näherung, d. h. bei festem Abstand R zwischen den Kernen, bewegt sich das Elektron in dem zylindersymmetrischen Feld der beiden Kerne A und B. In dieser Näherung ist der Hamilton-Operator

$$\boldsymbol{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B1}} + \frac{e^2}{R},$$

r_{A1} und r_{B1} sind die Abstände des Elektrons vom Kern A bzw. B. Die Energie des Elektrons in Abhängigkeit vom Abstand R kann aus dem Variationsprinzip

$$\delta \int \varphi^*[\boldsymbol{H} - \varepsilon(R)]\varphi \, d\tau = 0 \tag{117.17}$$

berechnet werden. Zur Berechnung der Energie des Grundzustandes wählen wir als einfachste Testfunktion eine Linearkombination der Wellenfunktionen des Elektrons einmal zum Kern A und einmal zum Kern B gehörig, d. h., wir setzen

$$\varphi = \alpha\psi_A(1) + \beta\psi_B(1). \tag{117.18}$$

Die Funktionen $\psi_A(1)$ und $\psi_B(1)$ sind durch (117.5) definiert.

Durch Einsetzen von (117.18) in (117.17) führen wir die Berechnung der Variationsparameter α und β auf die Lösung des homogenen Gleichungssystems

$$\left.\begin{aligned} (V_{AA} + \zeta)\alpha + (V_{AB} + \zeta S)\beta = 0, \\ (V_{BA} + \zeta S)\alpha + (V_{BB} + \zeta)\beta = 0 \end{aligned}\right\} \tag{117.19}$$

zurück; S wird durch (117.8) gegeben,

$$\zeta = \varepsilon(R) - E_{1s} - \frac{e^2}{R},$$

$$\left.\begin{aligned} V_{BB} = V_{AA} = e^2 \int \frac{\psi_A^2(1)}{r_{A1}}\, d\tau = \frac{e^2}{a\varrho}[1 - (1+\varrho)e^{-2\varrho}], \\ V_{BA} = V_{AB} = e^2 \int \frac{\psi_A(1)\psi_B(1)}{r_{A1}}\, d\tau = \frac{e^2}{a}(1+\varrho)e^{-\varrho}, \quad \varrho = \frac{R}{a}. \end{aligned}\right\} \tag{117.20}$$

Wir lösen das Gleichungssystem (117.19) und beachten dabei die Normierungsvorschrift für die Funktion (117.18):

$$\left.\begin{aligned} \zeta = -\frac{V_{AA} + V_{AB}}{1 + S} \quad \text{für} \quad \alpha = \beta = [2(1+S)]^{-1/2}, \\ \zeta = -\frac{V_{AA} - V_{AB}}{1 - S} \quad \text{für} \quad \alpha = -\beta = [2(1-S)]^{-1/2}. \end{aligned}\right\} \tag{117.21}$$

Wegen $V_{AB} > 0$ gehört die kleinere Energie des Systems zu dem Zustand mit $\alpha = \beta$, und die normierte Funktion lautet

$$\varphi_s = [2(1+S)]^{-1/2}(\psi_A + \psi_B).$$

Zu diesem Zustand gehört in unserer Näherung die Energie

$$\varepsilon(R) = E_{1s} + \frac{e^2}{R} - \frac{V_{AA} + V_{AB}}{1 + S}.$$

Durch Einsetzen von (117.20) finden wir

$$\varepsilon(R) = E_{1s} + \frac{e^2}{R} \frac{(1+\varrho)e^{-2\varrho} + \left(1 - \frac{2}{3}\varrho^2\right)e^{-\varrho}}{1 + \left(1 + \varrho + \frac{1}{3}\varrho^2\right)e^{-\varrho}}. \tag{117.22}$$

Nach dieser Formel stoßen sich die Kerne für $\varrho < 2{,}5$ einander ab, für $\varrho > 2{,}5$ ziehen sie sich an.

Die zweite Lösung (117.21) des Gleichungssystems (117.19) mit der Funktion

$$\varphi_t = [2(1 - S)]^{-1/2}(\psi_A - \psi_B) \tag{117.23}$$

ergibt für alle Abstände Abstoßung zwischen den Kernen. Qualitativ hängt diese Abstoßung damit zusammen, daß im Zustand (117.23) die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den Kernen klein ist.

Das Minimum der Energie (117.22) liegt bei $\varrho = 2{,}5$, daher ist $R_0 = 2{,}5\,a \approx 1{,}32 \cdot 10^{-8}$ cm. Der experimentelle Wert ist $R_0 = 1{,}06 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Übereinstimmung mit dem Experiment wird bedeutend besser, wenn man in die Testfunktion (117.18) neben den Variationsparametern α und β als dritten Parameter noch die effektive Kernladung Z^* aufnimmt:

$$\psi = \left(\frac{Z^*}{\pi a^3}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{Z^* r}{a}\right).$$

Für Kerne mit $Z > 1$ ist ein Elektron nicht in der Lage, einen stabilen gebundenen Zustand zu schaffen.

Die chemische Bindung zwischen den Wasserstoffkernen kann nicht nur durch ein Elektron realisiert werden, sondern auch durch andere Teilchen mit negativer elektrischer Ladung. Zum Beispiel sind die *μ-mesischen Moleküle* sehr interessant, die aus zwei Wasserstoffkernen und einem negativen μ-Meson bestehen. Die μ-Mesonen sind instabile Teilchen (sie zerfallen in ein Elektron und zwei Neutrinos) mit einer mittleren Lebensdauer von etwa 10^{-6} s. Während dieser Zeit kann das μ-Meson die beiden Wasserstoffkerne binden und ein μ-mesisches Molekül bilden. Die Masse des μ-Mesons ist 207mal größer als die Elektronenmasse. Die Energie eines solchen μ-mesischen Moleküls in Abhängigkeit vom Abstand zwischen den beiden Kernen wird durch die Formel (117.22) gegeben, wenn man darin die atomare Längeneinheit a durch $a_\mu = \hbar^2/m_\mu e$ ersetzt. Der Abstand zwischen den Kernen ist für das Energieminimum $R_0 = 2{,}5 a_\mu \approx 6{,}4 \cdot 10^{-11}$ cm. Das μ-Meson kompensiert also die elektrische Abstoßung zwischen den Kernen und bringt diese einander sehr nahe. Wird das μ-mesische Molekül aus einem gewöhnlichen Wasserstoffkern und einem Deuteriumkern gebildet, dann kann diese Annäherung zu einer Kernreaktion unter Bildung eines He_3-Kerns führen; dabei wird die Energie $\sim 5{,}4$ MeV frei. Die μ-Mesonen können also die Rolle eines Katalysators in der angegebenen Kernreaktion spielen. Diese Erscheinung wurde erstmalig von Alvarez und Mitarbeitern 1956 untersucht.

§ 118. Elementare Theorie der chemischen Bindung

Eine der Hauptaufgaben der Quantenchemie ist, die Natur der chemischen Bindung zwischen den Atomen zu erklären. Auf Grund experimenteller Ergebnisse ist festgestellt worden, daß die Bestandteile eines Moleküls in vielen chemischen Verbindungen (Salzen und Basen) positiv und negativ geladene Ionen sind, zwischen denen elektrostatische Anziehungskräfte herrschen. Mit Hilfe eines empirisch eingeführten Ionenvolumens (definiert durch den Abstand, bei dem die Anziehung zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen in Abstoßung übergeht) kann man auf Grund der klassischen Theorie (Kosselsche Theorie) einige Eigenschaften der sogenannten *Ionen-* oder *heteropolaren chemischen Bindung* erklären. Diese klassische Theorie verwendet aber einige Vorstellungen (Elektronenverwandtschaft, Ionenausdehnung), die auf Grund der klassischen Theorie nicht erklärt werden können.

Die Auswertung reichhaltigen experimentellen Materials über chemische Bindungen ergab, daß die chemischen Eigenschaften der Atome durch die Konfiguration der äußeren Elektronen bestimmt werden. Alle Edelgasatome (He, Ar, Ne, Kr, ...), die im Grundzustand keine chemischen Verbindungen mit anderen Atomen eingehen, haben in diesem Zustand voll abgeschlossene Elektronenschalen. Die äußeren Elektronenschalen entsprechen in diesen Atomen (s. § 92) den Elektronenkonfigurationen $(ns)^2$ und $(np)^6$.

Die Bildung von Ionen, die in der Kosselschen Theorie postuliert wird, bedeutet einen Umbau der Elektronenhülle der Atome, die eine chemische Verbindung eingehen. Ein Elektron (oder mehrere Elektronen) eines Atoms gehen zu einem anderen Atom über, so daß Ionen mit einer stabilen Elektronenkonfiguration gebildet werden, die der Struktur der Edelgase ähnlich ist. Ein solcher Umbau geht dann vonstatten, wenn durch die Bildung eines solchen Moleküls insgesamt Energie frei wird. Die Atome der Metalle bilden gewöhnlich positive Ionen, indem sie Elektronen an die Metalloide abgeben.

Die Wertigkeit eines Atoms in einem Molekül mit Ionenbindung ist die Zahl der abgegebenen Elektronen (positive Wertigkeit), oder sie ist die Zahl der von anderen Atomen des Moleküls erhaltenen Elektronen (negative Wertigkeit). Stark ausgeprägte Metalle und Nichtmetalle sind aber nur wenige Elemente des Periodensystems. Den größten Teil der chemischen Bindungen kann man nicht durch Ionenbindung erklären. Chemische Bindungen sind auch zwischen gleichen Atomen möglich, das beweisen die stabilen Moleküle H_2, O_2, N_2 u. a. Die chemische Bindung ohne merkliche Verschiebung von Elektronen von einem zu einem anderen Atom bezeichnet man als *homöopolare* oder *kovalente Bindung*. Das einfachste Beispiel für eine kovalente Bindung ist die Bindung der Atome im Wasserstoffmolekül (s. § 117).

Die kovalenten Wechselwirkungen zeigen Sättigungserscheinungen und ausgezeichnete Raumrichtungen. Wegen der großen mathematischen Schwierigkeiten bei der Behandlung von Vielelektronenproblemen gibt es gegenwärtig noch keine befriedigende quantitative Theorie der homöopolaren Bindung komplizierter Moleküle. Die qualitativen Eigenschaften dieser Wechselwirkungen können an Hand einfacher Modellvorstellung leicht erklärt werden; diese Vorstellungen basieren auf der Ausdehnung der Theorie des Wasserstoffmoleküls auf kompliziertere Moleküle. Wir wollen diese Gesetzmäßigkeiten an einzelnen Beispielen behandeln.

a) Die Sättigung chemischer Kräfte. Wir wollen zunächst ein sehr einfaches Beispiel behandeln — die Wechselwirkung eines Wasserstoffatoms mit einem Heliumatom im Grundzustand. Im Grundzustand des Heliumatoms befinden sich beide Elektronen in 1s-Zuständen (diese Zustände werden wir kurz als Einteilchen-Ortszustände bezeichnen) und haben entgegengesetzt gerichtete Spins. Elektronenpaare eines Atoms, die einen Einteilchen-Ortszustand einnehmen und entgegengesetzte Spins haben, bezeichnet man in der Quantenchemie als *gepaarte Elektronen.* Wir bezeichnen die gepaarten Elektronen im Heliumatom mit den Ziffern 1 und 2 und das Elektron im Wasserstoffatom mit der Ziffer 3. Das System aus Wasserstoffatom und Heliumatom hat im Grundzustand den Spin 1/2. Die Spinfunktion dieses Zustandes gehört zum Youngschen Schema $\begin{array}{|c|c|}\hline 1 & 3 \\ \hline 2 \\ \cline{1-1}\end{array}$; sie ist antisymmetrisch bei Vertauschung der Spinvariablen der Elektronen 1 und 2 im Heliumatom und symmetrisch bei Vertauschung des Elektrons 3 des Wasserstoffatoms mit dem Elektron des Heliumatoms, das die gleiche Orientierung des Spins hat. Die vollständige Wellenfunktion muß bei Vertauschung eines beliebigen Elektronenpaares antisymmetrisch sein. Die Symmetrie der Ortsfunktion muß daher durch das Youngsche Schema $\begin{array}{|c|c|}\hline 1 & 2 \\ \hline 3 \\ \cline{1-1}\end{array}$ gegeben werden, d. h., diese Funktion muß antisymmetrisch sein, wenn die Orte des Wasserstoff-Elektrons und eines Helium-Elektrons vertauscht werden. Wie wir aus § 117 wissen, muß man in diesem Falle Abstoßung zwischen den Atomen beobachten; denn die Korrelation der Elektronen der wechselwirkenden Atome ist so beschaffen, daß die Elektronen nur selten zwischen die Atomkerne gelangen. Die Energiedifferenz zwischen dem System und den isolierten Atomen kann man näherungsweise in der Form

$$2Q - A$$

schreiben, wenn Q das Coulomb-Integral und A das Austauschintegral bedeuten. Wegen $A < 0$ ist $2Q - A > 0$ für alle Abstände. Es gibt also in diesem System keine gebundenen Zustände.

Ein System aus zwei Heliumatomen (im Grundzustand) wird durch eine Ortsfunktion beschrieben, die bei Vertauschung der Orte der Elektronen verschiedener Atome antisymmetrisch ist (ohne Änderung des resultierenden Spins eines Atoms können nur Elektronen mit parallelen Spins vertauscht werden). Die beiden Heliumatome stoßen sich ab.

Genauso kann man sich überlegen, daß die Wechselwirkung beliebiger „gepaarter" Elektronen eines Atoms mit den Elektronen eines anderen Atoms Abstoßung ergibt. Aus diesem Grunde sind die Atome der Edelgase in den Grundzuständen chemisch inaktiv.

Man kann die Elektronen eines beliebigen Atoms in jedem Zustand in zwei Gruppen einteilen: in *Valenzelektronen* („ungepaarte") der äußeren Elektronenschalen, die jeweils einen „Ortszustand" einnehmen, und in die anderen, „gepaarten" Elektronen, die an der Ausbildung einer kovalenten chemischen Bindung unbeteiligt sind. Die Zahl der äußeren ungepaarten Elektronen in einem gegebenen Zustand eines Atoms bestimmt dessen *chemische Wertigkeit* oder *Valenz.* Die Wertigkeit eines Atoms hängt von dessen Zustand ab (s. u.).

Die beiden Elektronen des Wasserstoffmoleküls, die die kovalente Bindung im Singulettzustand herstellen, sind ebenfalls „gepaarte“ Elektronen; ihre Wechselwirkung mit Kern und Elektron eines anderen Wasserstoffatoms ergibt Abstoßung. Auf diese Weise kann man die Sättigung der kovalenten chemischen Bindungen zwischen Atomen qualitativ erklären. Man kann anschaulich sagen, daß jede kovalente Bindung zwischen Atomen durch „Paarung“ der Valenzelektronen entsteht. Nach der „Paarung“ aller Valenz-Elektronen können keine neuen kovalenten chemischen Bindungen entstehen. Die Quantenmechanik rechtfertigt also in gewissem Sinne die in der Chemie übliche Darstellung eines Moleküls als Ansammlung von Atomen, die durch lokalisierte Valenzstriche verbunden werden.

b) Richtung der Wertigkeit der Atome. Auf Grund experimenteller Untersuchungen führte der russische Chemiker Butlerow bereits 1861 den Begriff der chemischen Struktur eines Moleküls ein, d. h., er stellt eine bestimmte räumliche Anordnung der Atome im Molekül fest. Zum Beispiel sind die Atome in einem H_2O-Molekül auf einem Dreieck angeordnet; im CO_2-Molekül liegen die Atome auf einer Geraden, das Kohlenstoffatom bildet das Zentrum. Zur Erklärung der stereochemischen Struktur der Moleküle muß man annehmen, daß die Wertigkeit der Atome in bestimmter Weise gerichtet ist. Die Quantenmechanik liefert eine einfache Erklärung für die gerichteten Wertigkeiten der Atome.

Natürlich kann man nur dann von gerichteten Wertigkeiten sprechen, wenn ein Atom zwei oder mehr Valenzelektronen hat. Wir wollen uns einfache Beispiele ansehen. Das Stickstoffatom hat im Grundzustand die Konfiguration $(1s)^2$ $(2s)^2$ $(2p)^3$. Die vier Elektronen in der 1s- und in der 2s-Schale sind gepaart und spielen für die chemische Bindung keine Rolle. Die 2p-Schale hat drei verschiedene Ortszustände, die wir mit p_x, p_y und p_z bezeichnen. Die drei Elektronen in je einem dieser Zustände sind die Valenzelektronen. Die Winkelverteilung dieser Elektronen wird durch die Betragsquadrate der Wellenfunktionen gegeben, die in der Einheitskugel auf 1 normiert sind:

$$\left.\begin{aligned}
|p_z\rangle &= Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta;\\
|p_x\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[Y_{11} + Y_{1-1}\right] = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi,\\
|p_y\rangle &= \frac{-i}{\sqrt{2}}\left[Y_{11} - Y_{1-1}\right] = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\varphi.
\end{aligned}\right\} \tag{118.1}$$

Die Richtungen, in denen die Wahrscheinlichkeiten für die räumliche Elektronenverteilung in den Zuständen (118.1) maximal sind, bilden miteinander rechte Winkel. Die Richtungen der von diesen Elektronen erzeugten chemischen Bindungen bilden natürlich auch rechte Winkel miteinander, so daß sich bei Annäherung von Atomen die Wellenfunktionen in diesen Richtungen am stärksten überlappen.

Experimentell ist festgestellt worden, daß das NH_3-Molekül tatsächlich die Struktur einer Pyramide hat; die Winkel zwischen den verschiedenen NH-Richtungen sind 107°,3. Dieser Wert ist etwas größer als der theoretische Wert von 90°; diese Differenz wird durch die gegenseitige Abstoßung der Wasserstoffatome in der Grundfläche der Pyramide erklärt.

Die Elektronenkonfiguration des Phosphoratoms ist $(1s)^2$ $(2s)^2$ $(2p)^6$ $(3s)^2$ $(3p)^3$. Das Phosphoratom hat drei Valenzelektronen in Zuständen mit den Winkel-

funktionen (118.1). Die Richtungen der chemischen Bindungen müssen also den Winkel 90° miteinander bilden. Experimentell wurden in der chemischen Verbindung PH_3 die Winkel zwischen den P-H-Bindungen zu 93°,3 festgestellt. Drei Valenzrichtungen unter einem rechten Winkel haben auch die Atome von Arsen, Antimon und Wismut, weil ihre drei Valenzelektronen die Konfiguration $(n\mathrm{p})^3$ haben.

Die Atome von Sauerstoff und Schwefel haben die Elektronenkonfigurationen $(1\mathrm{s})^2\,(2\mathrm{s})^2\,(2\mathrm{p})^4$ bzw. $(1\mathrm{s})^2\,(2\mathrm{s})^2\,(2\mathrm{p})^6\,(3\mathrm{s})^2\,(3\mathrm{p})^4$. Von den vier äußeren Elektronen in den drei p-Zuständen sind zwei unbedingt gepaart.

Diese Atome haben also je zwei Valenzelektronen, die sich in zwei Zuständen (118.1) befinden. Die beiden Valenzen dieser Atome bilden also den Winkel 90° miteinander. In den Verbindungen H_2O und H_2S sind die Winkel zwischen den Verbindungslinien der Atome 104°,45 bzw. 92°,2.

Die Valenzzustände eines Atoms werden aber nicht immer so einfach bestimmt wie in den oben behandelten Fällen. Bei der Bildung einer chemischen Verbindung wird die Elektronenhülle eines Atoms gewöhnlich umgebaut; der Valenzzustand eines Atoms in einer chemischen Verbindung kann daher anders sein als derjenige eines isolierten Atoms. Wir wollen als Beispiel das Kohlenstoffatom behandeln. Ein isoliertes Kohlenstoffatom hat die Konfiguration $(1\mathrm{s})^2\,(2\mathrm{s})^2\,(2\mathrm{p})^2$; das entspricht einem zweiwertigen Atom. In chemischen Verbindungen tritt der Kohlenstoff als vierwertiges Atom auf, zum Beispiel in CH_4, CCl_4, $C(CH_3)_4$ und vielen anderen. Die in diesen Verbindungen beobachteten vier Wertigkeiten sind vollkommen äquivalent und bilden vom Kohlenstoffatom aus den Winkel 109° 28′ miteinander.

Diese Winkel entstehen zwischen den Geraden, die man vom Mittelpunkt zu den vier Ecken eines Tetraeders zieht. Man sagt deshalb häufig, daß die Valenzrichtungen eines Kohlenstoffatoms die Tetraederwinkel miteinander bilden.

Ein Diamant ist ebenfalls ein Riesenmolekül, bei dem jedes Kohlenstoffatom an die vier benachbarten Kohlenstoffatome kovalent gebunden ist; diese Bindungen bilden miteinander die Tetraederwinkel.

Man kann diese Wertigkeit des Kohlenstoffatoms leicht theoretisch erklären, wenn man beachtet, daß sich die Energien der 2s- und der 2p-Zustände im Kohlenstoffatom nur wenig voneinander unterscheiden.

Die Valenzzustände eines Kohlenstoffatoms $(1\mathrm{s})^2\,(2\mathrm{s})^1\,(2\mathrm{p})^3$ werden beim Umbau der Elektronenhülle gebildet und gehören nicht zu den vier Funktionen $|\mathrm{s}\rangle$, $|\mathrm{p}_x\rangle$, $|\mathrm{p}_y\rangle$ und $|\mathrm{p}_z\rangle$, sondern zu vier zueinander orthogonalen Linearkombinationen daraus.[1]) Die entsprechenden, in der Einheitskugel normierten Funktionen sind

$$\left.\begin{aligned}
\psi_1 &= \frac{1}{2}\left(|\mathrm{s}\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle\right),\\
\psi_2 &= \frac{1}{2}\left(|\mathrm{s}\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle\right),\\
\psi_3 &= \frac{1}{2}\left(|\mathrm{s}\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle\right),\\
\psi_4 &= \frac{1}{2}\left(|\mathrm{s}\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle\right),
\end{aligned}\right\} \tag{118.2}$$

[1]) Einen solchen Umbau nennt man auch *Hybridierung* (Anm. d. dtsch. Red.).

mit $|s\rangle = (4\pi)^{-1/2}$; die vier anderen Funktionen werden durch (118.1) gegeben. Die Funktionen (118.2) heißen *Tetraeder-Bindungsfunktionen*. Im Valenzzustand befinden sich die vier äußeren Elektronen des Kohlenstoffs, die im isolierten Atom die Zustände $(2s)^2\,(2p)^2$ einnehmen, in den Zuständen (118.2) (je ein Elektron in einem Zustand). Das Betragsquadrat der Funktion ψ_1 hat seinen größten Wert auf der Diagonalen des Oktanten, der von der x-, y- und z-Achse gebildet wird. In dieser Richtung liegt auch die Bindung, die von einem Elektron in diesem Zustand realisiert wird. Das Betragsquadrat der Funktion ψ_2 hat sein Maximum auf der Diagonalen des Oktanten, der von der positiven x-Achse, der negativen y- und der negativen z-Achse gebildet wird. Für die Funktion ψ_3 ist die Diagonale des Oktanten $-x, y, -z$ und für die Funktion ψ_4 die Diagonale des Oktanten $-x, -y, z$ die ausgezeichnete Richtung.

Die zur Überführung des Atoms aus dem Zustand $(2s)^2\,(2p)^2$ in den durch die Funktionen (118.2) charakterisierten Zustand $(2s)^1\,(2p)^3$ notwendige Energie ist kleiner als die Energie, die bei der chemischen Bindung des Kohlenstoffs (im Zustand der Tetraedervalenz) mit vier anderen Wasserstoff-, Kohlenstoff- oder sonstigen Atomen frei wird.

Auch die Atome von Silizium, Germanium und Zinn haben die vier Tetraedervalenzen; die vier äußeren Elektronen der entsprechenden freien Atome haben die Konfigurationen $(ns)^2\,(np)^2$ mit $n = 3, 4, 5$.

Bei der chemischen Bindung von Beryllium mit anderen Atomen wird der Elektronenzustand ebenfalls umgebaut. Ein freies Berylliumatom hat die Konfiguration $(1s)^2\,(2s)^2$. Im Valenzzustand eines Berylliumatoms $(1s)^2\,(2s)^1\,(2p)^1$ befinden sich die beiden äußeren Elektronen in Zuständen, die durch die beiden zueinander orthogonalen, in der Einheitskugel auf 1 normierten Wellenfunktionen

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle + |p_z\rangle) = (8\pi)^{-1/2}(1 + \sqrt{3}\cos\theta), \tag{118.3}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle - |p_z\rangle) = (8\pi)^{-1/2}(1 - \sqrt{3}\cos\theta) \tag{118.4}$$

beschrieben werden. Die durch die Funktion (118.3) gegebene Wahrscheinlichkeitsdichte hat auf der z-Achse ihren größten Wert; die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Funktion (118.4) hat bei $\theta = 180°$ ihr Maximum. Die beiden Wertigkeiten des Berylliumatoms zeigen also in entgegengesetzte Richtungen. Aus diesem Grunde ist zum Beispiel das $BeCl_2$-Molekül ein lineares Molekül.

Aus der Elektronenkonfiguration $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^1$ des Boratoms wird bei chemischen Verbindungen die Konfiguration $(1s)^2\,(2s)^1\,(2p)^2$, in der die drei äußeren Elektronen die Zustände mit den folgenden Wellenfunktionen einnehmen:

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left\{|s\rangle + \sqrt{2}\,|p_x\rangle\right\},\\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}\left\{\sqrt{2}\,|s\rangle - |p_x\rangle + \sqrt{3}\,|p_y\rangle\right\},\\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}\left\{\sqrt{2}\,|s\rangle - |p_x\rangle - \sqrt{3}\,|p_y\rangle\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{118.5}$$

Die durch die Funktionen (118.5) bestimmten Wertigkeiten liegen in einer Ebene und bilden Winkel von 120° miteinander.

Die Elektronenhülle eines freien Atoms wird also gewöhnlich umgebaut, wenn das Atom in eine chemische Verbindung eingeht. Außer dem oben besprochenen Umbau der Elektronenkonfiguration kann die Elektronenhülle noch stärker umgebaut werden, so daß ein Elektron eines Atoms im Molekül zu einem oder mehreren anderen Atomen des Moleküls gelangt und eine zusätzliche Ionenbindung gebildet wird. Zum Beispiel tritt das Stickstoffatom in einigen Verbindungen (NH_4Br, NH_4Cl u. a.) als positives Ion N^+ auf. Wenn ein Elektron vom Stickstoffatom zu anderen Atomen des Moleküls übergeht, wird ein positives Stickstoffion mit der Elektronenkonfiguration $(1s)^2\,(2s)^1\,(2p)^3$ gebildet. Das ist dieselbe Konfiguration wie die des vierwertigen Kohlenstoffatoms, daher kann ein Stickstoffion vier Wasserstoffatome binden und das gebildete negative Ion eines Halogens. Ein solcher Umbau der Elektronenhüllen erfordert immer Energie. Diese Energie wird aber immer durch die freigesetzte Bindungsenergie der Atome im Molekül überkompensiert.

Im HBF_4-Molekül und in einigen anderen Molekülen ist das Bor ein negatives Ion mit der Elektronenkonfiguration $(1s)^2\,(2s)^1\,(2p)^3$.

Die Ionenwechselwirkung in einem Molekül wird durch die Anzahl der nächsten Nachbarn bestimmt. Im NaCl-Molekül hat jedes Ion einen Nachbarn; im NaCl-Kristall, den man als ein großes Molekül ansehen kann, ist jedes Natriumion von sechs Chlorionen umgeben. Im CsCl-Kristall hat jedes Chlorion acht Zäsiumionen als nächste Nachbarn.

Bei der Ausbildung einer Ionenbindung werden Elektronen von gewissen Atomen an andere abgegeben. Das entstehende Molekül hat daher gewöhnlich ein elektrisches Moment. Wegen der besonderen Symmetrie der elektrischen Ladungsverteilung entsteht jedoch manchmal kein solches Moment.

Im allgemeinen werden auch in homöopolaren Verbindungen Elektronen von gewissen Atomen zu anderen verlagert, so daß auch hier elektrische Momente auftreten. Aus diesem Grunde ist die Einteilung der chemischen Bindungen in Ionenbindungen und rein homöopolare Bindungen nicht eindeutig.

c) Mehrfachbindungen zwischen Atomen. σ- und π-Bindungen.

In einigen Molekülen sind Atome nicht nur durch ein, sondern durch zwei oder drei Elektronenpaare aneinander gebunden. Solche Bindungen bezeichnet man als *Doppel-* oder *Dreifachbindungen.* Ein typisches Beispiel für ein Molekül mit einer Dreifachbindung ist das Stickstoffmolekül, das man in der Form $N \equiv N$ symbolisch schreiben kann.

Wie schon oben bemerkt worden ist, sind die Valenzzustände der Stickstoffatome die drei Elektronenzustände $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$ und $|p_z\rangle$; sie bilden drei Wertigkeiten, die jeweils einen rechten Winkel miteinander einschließen.

Wir legen die z-Achse in die Verbindungslinie der beiden Stickstoffatome. Eine Bindung entsteht dann durch Überlappung der Wellenfunktionen $|p_z\rangle$ der beiden Atome. Die zugehörige Wellenfunktion des Moleküls ist vom Winkel θ unabhängig, d. h., sie ändert sich bei einer Drehung um die z-Achse und bei Spiegelungen an Ebenen, die die z-Achse enthalten, nicht. Die Elektronen, die eine solche Bindung herstellen, heißen *σ-Elektronen.* Elektronen, die Einfachbindungen zwischen Atomen realisieren, sind immer σ-Elektronen. Die beiden anderen Paare von Valenzelektronen im N_2-Molekül bilden zwei zusätzliche Bindungen. Ein Elek-

tronenpaar schafft eine Bindung durch Überlappung der Wellenfunktionen der Zustände $|p_x\rangle$ beider Atome, das andere Elektronenpaar durch Überlappung der Wellenfunktionen $|p_y\rangle$. Die aus den Atomfunktionen $|p_y\rangle$ hervorgehende Wellenfunktion des Moleküls ändert bei der Spiegelung an einer Ebene, die die z-Achse enthält, ihr Vorzeichen; denn die Funktion $|p_y\rangle$ enthält $\sin\varphi$ und wechselt bei $\varphi \to -\varphi$ ihr Vorzeichen. (Die Spiegelungsebene enthält die Verbindungslinie zwischen den Atomen, wenn die y-Achse senkrecht auf dieser Fläche steht.) Die Elektronen, die eine solche Bindung hervorbringen, werden als π-*Elektronen* bezeichnet. Natürlich ist die Bindungsenergie der π-Elektronen kleiner als die Bindungsenergie der σ-Elektronen (die Wellenfunktionen überlappen sich weniger). Das Elektronenpaar mit der Wellenfunktion, die aus den Atomfunktionen $|p_x\rangle$ entsteht, besteht ebenfalls aus π-Elektronen, weil diese Funktion bei der Spiegelung an einer Ebene ihr Vorzeichen wechselt, auf der die x-Achse senkrecht steht und die die Verbindungslinie enthält. Von den drei Bindungen im Stickstoffmolekül wird eine von σ-Elektronen geschaffen, die beiden anderen durch π-Elektronen. Diese Regel gilt auch für Mehrfachbindungen zwischen anderen Atomen.

Zwischen Kohlenstoffatomen kann eine Doppelbindung bestehen. Eine solche Doppelbindung besteht zum Beispiel im Äthylenmolekül $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$. Der Hauptanteil der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen im Äthylenmolekül (und zwischen den Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen) stammt von σ-Elektronen. π-Elektronen schaffen eine zusätzliche Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen. Der Valenzzustand der Kohlenstoffatome im Äthylenmolekül wird durch die vier Wellenfunktionen

$$\psi_1 = |p_z\rangle, \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(|s\rangle + \sqrt{2}\,|p_x\rangle\right),$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(\sqrt{2}\,|s\rangle - |p_x\rangle + \sqrt{3}\,|p_y\rangle\right),$$

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(\sqrt{2}\,|s\rangle - |p_x\rangle - \sqrt{3}\,|p_y\rangle\right)$$

beschrieben.

Die σ-Bindungen der Funktionen ψ_2, ψ_3 und ψ_4 liegen in einer Ebene senkrecht zur z-Achse und bilden Winkel von 120° miteinander. Die π-Bindung stammt von Elektronen im Zustand $\psi_1 = |p_z\rangle$. Die maximale Überlappung der Wellenfunktionen $|p_z\rangle$ der beiden Atome wird erreicht, wenn die Richtungen der größten Dichte der beiden Atome parallel werden. Diese Bedingung sichert die Stabilität der ebenen Struktur des Äthylenmoleküls.

Zwischen Kohlenstoffatomen ist auch eine Dreifachbindung möglich. Eine solche wird im Azethylenmolekül mit der linearen Struktur $H-C\equiv C-H$ festgestellt. Die Dreifachbindung zwischen den Kohlenstoffatomen in diesem Molekül besteht aus einer σ-Bindung und zwei π-Bindungen. Der Valenzzustand der Kohlenstoffatome im Azethylenmolekül wird durch die vier Funktionen

$$\psi_1 = |p_x\rangle, \quad \psi_2 = |p_y\rangle, \quad \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|s\rangle + |p_z\rangle\right), \quad \psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|s\rangle - |p_z\rangle\right)$$

bestimmt. Die Elektronen in den Zuständen ψ_1 und ψ_2 bilden die π-Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen. Die Elektronen in den Zuständen ψ_3 und ψ_4 schaffen die beiden σ-Bindungen an jedem Kohlenstoffatom. Eine davon bindet das Wasserstoffatom, die andere stellt den Hauptanteil der Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen.

Der Valenzzustand eines Atoms kann also in verschiedenen Molekülen verschieden sein. Im Kohlenstoffatom sind zum Beispiel drei Arten von Valenzzuständen möglich: *a)* vier äquivalente Valenzen, die zu den Ecken eines regulären Tetraeders hin zeigen und vier σ-Bindungen hervorbringen; *b)* drei Valenzen, die Winkel von 120° einschließen und drei σ-Bindungen in einer Ebene bilden, sowie eine Valenz (ein Elektron im Zustand $|p_z\rangle$), die eine π-Bindung bewirkt; *c)* zwei Valenzen in entgegengesetzten Richtungen, die zwei σ-Bindungen bilden, und zwei Valenzen (zwei Elektronen in $|p_x\rangle$- und $|p_y\rangle$-Zuständen), die zu zwei π-Bindungen führen.

d) Aromatische Verbindungen. Unvollständige Lokalisierung der Bindungen. In den oben behandelten Beispielen kann man die Zahl der Bindungen angeben, die ein bestimmtes Atom im Molekül festhalten. Man kann dabei in gewisser Näherung jede chemische Bindung lokalisieren, an der je zwei Elektronen beteiligt sind.[1]) In diesem Falle kann man jede Bindung in der Strukturformel des Moleküls durch einen Strich darstellen. Dieser Sachverhalt trifft nicht immer zu. Ein Beispiel für ein Molekül, in dem die Bindungen zwischen den Atomen teilweise nicht lokalisiert werden können, ist das Benzolmolekül C_6H_6. Das Benzolmolekül ist ein ebenes Molekül. Die sechs Kohlenstoffatome sitzen an den Ecken eines regulären Sechsecks. Drei Valenzelektronen eines jeden Kohlenstoffatoms sind an der Bildung dreier σ-Bindungen beteiligt: eine mit dem Wasserstoffatom und zwei mit den benachbarten Kohlenstoffatomen. Diese drei Bindungen bilden Winkel von 120° miteinander. Das vierte Valenzelektron in jedem Kohlenstoffatom befindet sich im Zustand $|p_z\rangle$ (die z-Achse steht senkrecht auf der Molekülebene). Dieses Elektron gehört also zu den π-Elektronen. Jedes solche π-Elektron im Benzolmolekül ist an einer Bindung gleichzeitig mit beiden benachbarten Kohlenstoffatomen und nicht nur mit einem Atom beteiligt. Wegen dieser „*Delokalisierung*" der Bindung können sich die sechs π-Elektronen im Benzolring von einem Atom zum anderen bewegen und einen Kreisstrom bilden. Beim Einschalten eines Magnetfeldes senkrecht zur Ebene des Benzolrings entsteht zum Beispiel ein elektrischer Kreisstrom im Molekül, der ein magnetisches Moment verursacht (Diamagnetismus). Da der Strom eine relativ große Fläche „umläuft", ist das entstehende magnetische Moment groß (relativ zu Atom- Momenten).

Eine große Gruppe anderer organischer Verbindungen hat ähnliche Moleküle wie das Benzol: Naphthalin, Anthrazen, Naphthazen, Phenantren u. a. Die „nichtlokalisierten" π-Elektronen der Kohlenstoffatome in diesen Molekülen verursachen einige Besonderheiten, die diese Verbindungen von anderen Molekülen mit lokalisierten Bindungen unterscheiden; Verbindungen mit nichtlokalisierten π-Elektronen heißen *aromatische* Verbindungen.

Der Kohlenstoff tritt unter allen anderen Elementen des Periodensystems dadurch hervor, daß er die größte Vielfalt von Verbindungen eingeht. Er hat dabei

[1]) Manchmal, zum Beispiel beim einfach ionisierten Wasserstoffmolekül, wird eine chemische Bindung durch ein Elektron allein geschaffen.

verschiedene Wertigkeiten, bildet lokalisierte und nichtlokalisierte chemische Bindungen. Zusammen mit Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und Phosphor bildet der Kohlenstoff fast alle organischen Stoffe in der Natur. Gegenwärtig sind schon mehr als zwei Millionen organischer Verbindungen bekannt.

§ 119. Klassifizierung der Elektronenzustände von Molekülen bei fixierter Lage der Kerne

Im vorigen Paragraphen haben wir uns nur für den Grundzustand eines Moleküls und die möglichen Valenzzustände der Atome interessiert, aus denen stabile Moleküle gebildet werden. Wir wollen uns jetzt mit den Elektronenzuständen eines Moleküls bei fixierter Lage der Atomkerne befassen; die Lage der Kerne soll die Gleichgewichtslage im Grundzustand des Moleküls sein. Die quantitative Berechnung der Energie der Elektronenzustände stößt auf große mathematische Schwierigkeiten. Um die vielen Besonderheiten der Elektronenzustände der Moleküle zu verstehen, muß man sie vor allem richtig klassifizieren.

Wie bei den Atomen werden die Elektronenzustände der Moleküle durch die Angabe der Werte der Integrale der Bewegung in den betreffenden Zuständen klassifiziert. Die Integrale der Bewegung werden durch die Symmetrie des Feldes bestimmt, in dem sich die Elektronen bewegen. Die Elektronenzustände können daher nach den irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe des betreffenden Moleküls klassifiziert werden (s. § 20). Wir behandeln zunächst zweiatomige und andere lineare Moleküle.

In linearen Molekülen ist das mittlere, auf ein Elektron wirkende Feld axialsymmetrisch, d. h., der Hamilton-Operator bleibt bei einer Drehung des Moleküls um einen beliebigen Winkel um die Molekülachse unverändert (Symmetrieelement C_φ). Außerdem ist der Hamilton-Operator bei einer Spiegelung an einer beliebigen Ebene, die die Molekülachse enthält, invariant (Symmetrieelemente σ_v). Die Symmetriegruppe mit diesen Symmetrieelementen wird mit $C_{\infty v}$ bezeichnet. Gibt es außer den oben angegebenen Symmetrieelementen noch ein Symmetriezentrum (zum Beispiel zweiatomige Moleküle mit gleichen Kernen, Moleküle wie CO_2 u. a.), dann wird diese Symmetriegruppe mit $D_{\infty h}$ bezeichnet.

Zuerst wollen wir uns Moleküle mit der Symmetriegruppe $C_{\infty v}$ ansehen. In einem axialsymmetrischen Feld bleibt die Projektion des Bahndrehimpulses auf die Molekülachse erhalten. Man kann daher die Elektronenzustände des Moleküls nach dem absoluten Betrag dieser Projektion klassifizieren. Der absolute Betrag der resultierenden Projektion Λ des Bahndrehimpulses der Elektronen auf die Molekülachse in Einheiten $\hbar$ nimmt die Werte $0, 1, 2, 3, 4, \ldots$ an. Statt der Zahlenwerte von Λ gibt man meist die griechischen Buchstaben $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma, \ldots$ für die Werte $\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots$ an.

Für $\Lambda \neq 0$ sind zwei Zustände möglich, die sich durch das Vorzeichen der Projektion des Bahndrehimpulses auf die Molekülachse unterscheiden. Der Vorzeichenänderung der Projektion entspricht eine Spiegelung an einer Ebene, die die Molekülachse enthält. Bei dieser Spiegelung ändert sich der Hamilton-Operator nicht. Die beiden Zustände, die sich nur durch das Vorzeichen der Projektion des Bahndrehimpulses der Elektronen unterscheiden, haben dieselbe Energie. Die

Zustände Π, Δ, Φ, ... sind also zweifach entartet. Die Σ-Zustände sind nicht entartet ($\Lambda = 0$). Es gibt zwei Arten von Σ-Zuständen, die sich in ihrem Verhalten bei einer Spiegelung an einer Ebene unterscheiden, die die Molekülachse enthält. Die zweimalige Spiegelung an der Ebene, die die Molekülachse enthält, ist der Identität äquivalent; die Wellenfunktion eines Σ-Zustandes kann daher bei der Spiegelung an einer solchen Ebene entweder ihr Vorzeichen ändern oder auch nicht. Die zugehörigen Zustände bezeichnet man mit Σ^- bzw. Σ^+.

Die Elektronenzustände unterscheiden sich nicht nur durch die Projektion des Bahndrehimpulses auf die Molekülachse, sondern auch durch den resultierenden Spin S aller Elektronen. Unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung haben die $2S + 1$ Zustände mit verschiedenen Projektionen des resultierenden Spins dieselbe Energie. Berücksichtigt man die Spin-Bahn-Wechselwirkung, dann bilden diese Zustände eine Gruppe von $2S + 1$ dicht benachbarten Niveaus. Die Zahl $2S + 1$ ist die *Multiplizität eines Elektronenzustandes* im Molekül. Diese Zahl schreibt man als Index links oben an den griechischen Buchstaben für Λ. Hinsichtlich der Multiplizität unterscheidet man Singulett-, Dublett-, Triplettzustände usw.

Erfahrungsgemäß ist der resultierende Spin aller Elektronen im Grundzustand der meisten Moleküle gleich Null (alle Spins sind abgesättigt). Ausnahmen von dieser Regel sind das Sauerstoffmolekül O_2, Stickstoffoxyd NO und einige andere Moleküle.

Tabelle 15

Symmetrie der Wellenfunktionen linearer Moleküle vom Typ $C_{\infty v}$

$C_{\infty v}$	C_φ	σ_v
Σ^+	1	1
Σ^-	1	-1
Π	$e^{\pm i\varphi}$	*
Λ	$e^{\pm 2\varphi i}$	*
Φ	$e^{\pm 3\varphi i}$	*
.	.	
.	.	
.	.	

In Tabelle 15 sind die Transformationseigenschaften der Wellenfunktionen der Elektronenzustände linearer Moleküle ohne Symmetriezentrum angegeben (Gruppe $C_{\infty v}$). Bei Drehungen um die Molekülachse um den Winkel φ werden die Wellenfunktionen mit $\exp(\pm i\Lambda_\varphi)$ multipliziert; Λ ist der Betrag der Projektion des Bahndrehimpulses der Elektronen auf die Molekülachse. Den beiden Vorzeichen ($\pm$) entsprechen die beiden möglichen Drehsinne. Die Wellenfunktionen der Elektronenzustände vom Typ Σ ($\Lambda = 0$) ändern sich bei einer Drehung nicht. Bei der Spiegelung an einer Ebene, in der die Molekülachse liegt (Operation σ_v), ändern sich die Wellenfunktionen der Σ^+-Zustände nicht, die Wellenfunktionen der Σ^--Zustände wechseln ihr Vorzeichen. Die Wellenfunktionen der Zustände

mit $\Lambda \neq 0$ gehen bei einer Spiegelung an einer Ebene σ_v in die konjugiert komplexen Funktionen über. Diese Operationen sind in den Tabellen 15 und 16 mit einem Stern bezeichnet. Die Charaktere der irreduziblen Darstellungen der Gruppe $C_{\infty v}$ sind in Tabelle 4 in § 20 angegeben worden.

Tabelle 16

Symmetrie der Wellenfunktionen linearer Moleküle vom Typ $D_{\infty h}$

$D_{\infty h}$	C_φ	σ_v	i	C_2	σ_h
Σ_g^+	1	1	1	1	1
Σ_u^+	1	1	−1	−1	−1
Σ_g^-	1	−1	1	−1	1
Σ_u^-	1	−1	−1	1	−1
Π_g	$e^{\pm i\varphi}$	*	1	*	−1
Π_u	$e^{\pm i\varphi}$	*	−1	*	1
Λ_g	$e^{\pm 2i\varphi}$	*	1	*	1
Λ_u	$e^{\pm 2i\varphi}$	*	−1	*	−1
.	.	.	.	.	.

Die Moleküle mit der Symmetriegruppe $D_{\infty h}$ (das sind lineare Moleküle, die zusätzlich zu den Symmetrieoperationen der Gruppe $C_{\infty v}$ ein Symmetriezentrum haben) haben die folgenden Symmetrieelemente: *a)* Spiegelung am Zentrum, *b)* Spiegelung an der Ebene σ_h durch das Zentrum und senkrecht zur Symmetrieachse des Moleküls, *c)* unendlich viele Drehungen um 180° (Operation C_2) um Achsen durch das Zentrum und senkrecht zur Molekülachse. In Tabelle 16 sind die Transformationseigenschaften der Wellenfunktionen für Moleküle vom Typ $D_{\infty h}$ zusammengestellt. In der ersten Spalte der Tabelle sind die Bezeichnungen der Elektronenzustände dieser Moleküle angegeben. Die Indizes g und u bedeuten Symmetrie und Antisymmetrie der Wellenfunktionen der Elektronenzustände bei einer Spiegelung i am Zentrum. Die Zustände mit dem Index g sind *gerade Zustände*, die Zustände mit dem Index u *ungerade Zustände.*

In § 117 haben wir die Zustände eines Systems aus zwei Wasserstoffatomen behandelt. Der stabile Grundzustand dieses Systems ist ein Singulettzustand, die zugehörige Ortsfunktion entspricht dem resultierenden Bahndrehimpuls Null, folglich ist $\Lambda = 0$. Diese Funktion ist in den Orten der beiden Elektronen symmetrisch. Das Symbol für diesen Elektronenzustand ist ${}^1\Sigma_g^+$. Der zweite in § 117 betrachtete Zustand war ein Triplettzustand mit einer antisymmetrischen Ortsfunktion. Die spektroskopische Bezeichnung dieses Zustandes ist ${}^3\Sigma_u^+$. Beim Übergang in einen solchen Zustand zerfällt das Molekül in Atome.

Die Elektronenzustände mehratomiger nichtlinearer Moleküle werden ebenfalls nach den irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe klassifiziert, die den Hamilton-Operator invariant läßt. In § 20 haben wir die Elektronenzustände der „gewinkelten" dreiatomigen Moleküle H_2O, H_2S u. a. mit der Symmetriegruppe C_{2v} und die vieratomigen Moleküle NH_3,CH_3Cl u. a. mit der Symmetriegruppe C_{3v} klassifiziert.

Wir wollen jetzt die Elektronenzustände des Naphthalinmoleküls klassifizieren (Abb. 23). Dieses Molekül hat die Symmetriegruppe D_{2h}. Das ist eine Abelsche Gruppe mit acht Symmetrieelementen. Außer der Identität (E) und der Spiegelung am Zentrum (i) haben wir die Symmetrieelemente: Drehungen um 180° um die drei zueinander senkrechten Achsen C_2^x, C_2^y und C_2^z und drei Spiegelungen σ^x, σ^y, σ^z an Ebenen senkrecht zur x-, y- bzw. z-Achse. In diesem Molekül gibt es acht

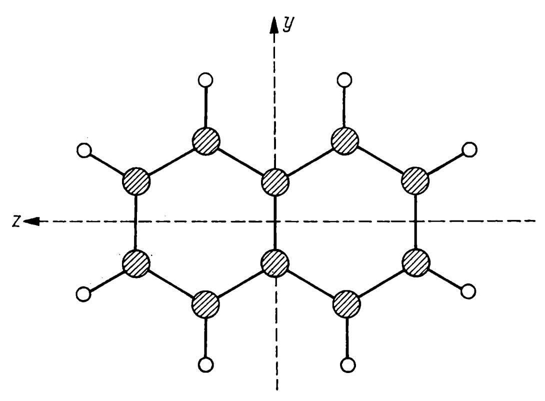


Abb. 23. Anordnung der Kohlenstoffatome (schraffierte Kreise) und der Wasserstoffatome (weiße Kreise) im Naphthalinmolekül

Arten von Elektronenzuständen entsprechend den acht irreduziblen Darstellungen der Gruppe D_{2h}. Die irreduziblen Darstellungen dieser Gruppe, die die Transformationseigenschaften der Wellenfunktionen der entsprechenden Zustände bestimmen, sind in Tabelle 17 angeführt.

Tabelle 17

Irreduzible Darstellungen der Gruppe D_{2h}

D_{2h}	E	C_2^x	C_2^y	C_2^z	i	σ^x	σ^y	σ^z
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{1u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1
B_{2g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1
B_{2u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1
B_{3g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1
B_{3u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1

Der Grundzustand aller stabilen Moleküle gehört zu der Darstellung mit der höchsten Symmetrie der entsprechenden Gruppe. Für lineare Moleküle ohne Symmetriezentrum ist dieser Zustand Σ^+; für lineare Moleküle mit Symmetriezentrum ist es der Zustand Σ_g^+; das H_2O-Molekül hat einen Zustand vom Typ A als Grundzustand, das Naphthalinmolekül den Zustand A_{1g} usw.

Die oben gegebene Klassifizierung der Elektronenzustände der Moleküle entspricht der Anordnung der Atomkerne im Grundzustand des Moleküls. Sie gilt näherungsweise auch bei kleinen Schwingungen der Kerne um die Gleichgewichtslage. Kann man die Schwingungen nicht als klein ansehen, so kann die Verschiebung der Kerne aus den Gleichgewichtslagen die Klassifizierung beträchtlich abändern. Die Verschiebung der Kerne aus den Gleichgewichtslagen wirkt sich am stärksten auf die angeregten Elektronenzustände aus, wenn sie die Symmetrie des Moleküls verletzt. Wir wollen das am Beispiel eines dreiatomigen linearen Moleküls erklären. Im Grundzustand hat dieses Molekül eine Symmetrieachse;

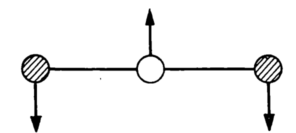


Abb. 24. Unsymmetrische Schwingung eines dreiatomigen linearen Moleküls unter Verletzung der Axialsymmetrie

die Elektronenzustände Π, Δ u. a. sind zweifach entartet. Bei der in Abb. 24 skizzierten Verschiebung der Kerne (asymmetrische Schwingung) wird die Axialsymmetrie des Moleküls verletzt. Infolge dieser Verletzung der axialen Symmetrie wird die Entartung aufgehoben. Zum Beispiel gehen aus dem zweifach entarteten Π-Zustand, zu dem im linearen Molekül die Wellenfunktionen $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}$ und $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}$ gehören, bei der angegebenen Verschiebung der Kerne zwei Zustände mit verschiedenen Energien und den Wellenfunktionen

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}\right) \quad \text{und} \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}\right)$$

hervor. Die erste Funktion ist bei einer Spiegelung an der Ebene, die die drei verschobenen Kerne enthält, symmetrisch, die zweite Funktion ist dabei antisymmetrisch (der Winkel φ wird von dieser Ebene an gezählt).

§ 120. Schwingung der Kerne in Molekülen

Wie wir aus § 116 wissen, wird die Bewegung der Atomkerne im Molekül in der adiabatischen Näherung durch die Gleichung (116.8) bestimmt. In dieser Gleichung spielt die Energie der Elektronen $\varepsilon_m(R)$ als Funktion der Orte der Kerne die Rolle der potentiellen Energie. Die Energie $\varepsilon_m(R)$ hängt vom Elektronenzustand ab, der durch die im Index m zusammengefaßten Quantenzahlen angegeben wird. In verschiedenen Elektronenzuständen bewegen sich die Atomkerne in verschiedenen Potentialfeldern. Wir wollen die Schwingungen der Kerne um die Gleichgewichtslagen im Grundzustand der Elektronen mit der potentiellen Energie $\varepsilon_0(R)$ behandeln.

In einem Molekül mit N Kernen (die nicht auf einer Geraden liegen) hängt die Energie $\varepsilon_0(R)$ von $3N-6$ unabhängigen Verschiebungen R_i aus den Gleichgewichtslagen ab. Wir entwickeln $\varepsilon_0(R)$ nach diesen Verschiebungen und behalten nur die quadratischen Glieder bei; dadurch erhält $\varepsilon_0(R)$ die Gestalt

$$\varepsilon_0(R) = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial R_i \, \partial R_k} \right)_0 R_i R_k. \tag{120.1}$$

Durch Übergang von den Verschiebungen R_i zu neuen Normalkoordinaten kann man die quadratische Form (120.1) in eine Summe von Quadraten umformen. In diesem Falle ist der Hamilton-Operator für die Kernschwingungen eine Summe von Hamilton-Operatoren:

$$\boldsymbol{H} = \frac{\hbar}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \left\{ -\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + q_i^2 \right\} \omega_i. \tag{120.2}$$

Da der Hamilton-Operator (120.2) eine Summe von Hamilton-Operatoren harmonischer Oszillatoren mit den Frequenzen ω_i ist, hängt die gesamte Schwingungsenergie des Moleküls von den Quantenzahlen $\{\nu_i\} \equiv \nu_1, \nu_2, \ldots$ über die Formel

$$E_{\{\nu_i\}} = \sum_i \hbar \omega_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \tag{120.3}$$

ab; jedes ν_i nimmt die Werte $0, 1, 2, \ldots$ an. Die Wellenfunktionen dieser Zustände sind Produkte der entsprechenden Wellenfunktionen linearer harmonischer Oszillatoren:

$$\Psi_{\{\nu_i\}} = \prod_i \varphi_{\nu_i}(q_i), \tag{120.4}$$

mit

$$\varphi_\nu(q) = \left(\sqrt{\pi} \nu! 2^\nu \right)^{-1/2} \mathrm{e}^{-\frac{1}{2} q^2} H_\nu(q); \tag{120.5}$$

$H_\nu(x)$ sind die in § 33 definierten hermiteschen Polynome ν-ten Grades in der Variablen x.

Die Schwingungszustände der Moleküle kann man genau wie die Elektronenzustände nach den Symmetrieeigenschaften klassifizieren. Vor allem werden die Molekülschwingungen in *entartete* und *nichtentartete* eingeteilt. Zu den nichtentarteten Schwingungen gehören diejenigen, für die es zu jeder Frequenz nur einen Schwingungstyp gibt. Diese Schwingungen sind entweder symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich der verschiedenen Symmetrieoperationen der exakten Symmetriegruppe der Gleichgewichtskonfiguration des Moleküls. Die nichtentarteten Schwingungen gehören mit anderen Worten zu den eindimensionalen irreduziblen Darstellungen der entsprechenden Symmetriegruppe. Bei nichtentarteten Schwingungen bewegen sich die Kerne im Molekül auf Geraden.

Gehören zu einer Frequenz mehrere unabhängige Schwingungstypen, dann handelt es sich um entartete Schwingungen. Die Entartung (bis auf eine unwahrscheinliche zufällige Übereinstimmung von Frequenzen) wird von den Symmetrieeigenschaften des Moleküls verursacht. Bei Symmetrietransformationen geht ein Typ einer bestimmten entarteten Schwingung im allgemeinen in andere Schwingungstypen mit derselben Frequenz über. Die entarteten Schwingungen sind nur in bezug auf einige Symmetrieelemente symmetrisch oder antisymmetrisch, d. h.,

die Verschiebungen der Atome aus den Gleichgewichtslagen bleiben entweder unverändert, oder sie ändern ihr Vorzeichen.

Man kann die Vielfachheit der Schwingungsfrequenzen komplizierter Moleküle und die Symmetrieeigenschaften der entsprechenden Schwingungen bestimmen, ohne die dynamischen Schwingungsgleichungen zu lösen, wenn man einige einfache Sätze aus der Gruppentheorie benutzt.

Vom Standpunkt der Gruppentheorie ist zur Bestimmung der Vielfachheit der Schwingungsfrequenzen und der Symmetrieeigenschaften die vollständige Darstellung beliebiger Kernschwingungen im Molekül in irreduzible Darstellungen der entsprechenden Symmetriegruppe zu zerlegen. Dieses Problem ist dem einfacheren Problem äquivalent, die Charaktere der vollständigen Darstellung der Schwingungen nach den Charakteren der irreduziblen Darstellungen der entsprechenden Symmetriegruppe zu zerlegen.

Die Charaktere der irreduziblen Darstellungen der Punktgruppen sind in Tabellen zusammengestellt (s. zum Beispiel [11], [80]). Der Charakter der Darstellung für alle möglichen Bewegungen der Kerne im Molekül wird folgendermaßen bestimmt. Man ordnet jedem Kern drei aufeinander senkrechte Verschiebungen x_i, y_i und z_i aus der Gleichgewichtslage zu und untersucht die Transformationseigenschaften dieser Verschiebungen bei Anwendung aller Symmetrieelemente der betreffenden Gruppe.

Die Charaktere einer Darstellung sind die Summe der Diagonalelemente der Transformationsmatrix. Bei der Berechnung der Charaktere aller möglichen Kernbewegungen braucht man nur diejenigen Kerne zu beachten, deren Ruhelagen bei der betreffenden Transformation invariant bleiben. Zu Kernen, die bei der gegebenen Transformation ihre Orte ändern, gehören in der Transformationsmatrix Elemente außerhalb der Diagonalen, die zum Charakter der Darstellung keinen Beitrag liefern.

Bei der identischen Transformation E bleiben alle Kerne an ihren Orten. Die zugehörige Transformationsmatrix für die Verschiebungen x_i, y_i und z_i eines Kerns ist

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Für ein N-atomiges Molekül ist demnach der Charakter des identischen Elements

$$\chi(E) = 3N. \tag{120.6}$$

Wir wollen den Charakter der Darstellung einer Drehung des Moleküls bestimmen. Bei der Drehung um den Winkel φ (Symmetrieelement C_φ) um eine Symmetrieachse sollen N_C Kerne auf ihren Plätzen bleiben. Die Transformationsmatrix für die Verschiebungen eines Kerns ist

$$\begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

daher ist der Charakter einer Drehung C

$$\chi(C_\varphi) = N_\mathrm{C}(1 + 2\cos\varphi). \tag{120.7}$$

Bei einer Spiegelung an der xy-Ebene haben wir als Transformationsmatrix für die Verschiebung der Kerne

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Bleiben bei einer solchen Spiegelung (σ_z) N Kerne auf ihren Plätzen, dann ist der Charakter der Darstellung

$$\chi(\sigma_z) = N_\sigma. \tag{120.8}$$

Bei einer Spiegelung am Zentrum ist die Transformationsmatrix für die Verschiebungen der Kerne

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

N_I Kerne mögen bei dieser Spiegelung an ihren Orten bleiben; der Charakter der Spiegelung ist dann

$$\chi(I) = -3N_I. \tag{120.9}$$

In gleicher Weise kann man die Charaktere der Darstellungen aller möglichen Bewegungen der Kerne im Molekül auch für die anderen Symmetrieelemente bestimmen.

Zur Berechnung der Charaktere der Darstellung der Kernschwingungen im Molekül hat man von den oben bestimmten Charakteren aller möglichen Verschiebungen der Kerne die Charaktere zu subtrahieren, die zu den Translationen T_x, T_y und T_z und zu den drei Drehungen R_x, R_y und R_z des ganzen Moleküls gehören. Die Charaktere der Translationen (T) und der Rotationen (R) sind in Tabellen zusammengestellt (s. zum Beispiel [80] und Tabellen 18 und 19).

Nachdem wir mit der oben erläuterten Methode die Charaktere der Atomschwingungen $\chi_v(g)$ für jedes Element g der Gruppe bestimmt haben, müssen wir diese Charaktere in die Charaktere $\chi_k(g)$ der irreduziblen Darstellungen der Gruppe zerlegen. Nach (D, 8) (s. Anhang) erfolgt diese Zerlegung mit Hilfe der Formel

$$\chi_v(g) = \sum_k A_k \chi_k(g). \tag{120.10}$$

Die Entwicklungskoeffizienten

$$A_k = N^{-1} \sum_g \chi_v(g) \chi_k^*(g) \tag{120.11}$$

geben an, wie viele Schwingungstypen die der irreduziblen Darstellung entsprechende Symmetrie haben. Die Summation in (120.11) erfolgt über alle Symmetrieelemente der Gruppe, N ist die Gesamtzahl der Symmetrieelemente.

Wir wollen das Gesagte an zwei einfachen Beispielen erläutern:

a) Wir klassifizieren die Normalschwingungen des Wassermoleküls H_2O. Das Wassermolekül gehört zur Symmetriegruppe C_{2v}. Die Symmetrieelemente dieser Gruppe sind: E — die Identität, C_2 — die Drehung um die z-Achse um 180°,

Tabelle 18

Charaktere der Gruppe C_{2v}

		C_{2v}	E	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$
	T_z	A_1	1	1	1	1
R_z		A_2	1	1	−1	−1
R_y	T_x	B_1	1	−1	1	−1
R_x	T_y	B_2	1	−1	−1	1
		χ	9	−1	3	1
		χ_v	3	1	3	1

σ_v — die Spiegelung an der xz-Ebene (Molekülebene), $\sigma_{v'}$ — die Spiegelung an der yz-Ebene. Die Charaktere der irreduziblen Darstellungen dieser Gruppe finden wir in Tabelle 18. Dort sind auch die Charaktere der Translationen und der Rotationen des ganzen Moleküls angegeben. In der sechsten Zeile der Tabelle stehen die Charaktere aller möglichen Verschiebungen der Kerne im Molekül. Der Charakter der Identität wird nach der Formel (120.6) bestimmt. Der Charakter des Elementes C_2 ergibt sich aus der Formel (120.7) mit $N_C = 1$, weil nur das Sauerstoffatom bei dieser Operation nicht verrückt wird. Der Charakter des Elementes σ_v wird aus der Formel (120.8) berechnet mit $N_\sigma = 3$ (alle drei Atome werden nicht verschoben). Schließlich liefert die Formel (120.8) den Charakter von $\sigma_{v'}$, wenn man beachtet, daß in diesem Falle nur ein Atom fest bleibt. In der siebenten Zeile der Tabelle sind die Charaktere χ_v der Atomschwingungen im Molekül angegeben. Man erhält sie aus den Charakteren aller möglichen Verschiebungen χ_v durch Subtraktion der Charaktere der drei Translationen und der drei Rotationen.

Nun verwenden wir die Formeln (120.10) und (120.11) und bekommen

$$\chi_v = 2A_1 + B_1.$$

Von den drei möglichen einfachen Atomschwingungen im Wassermolekül gehören also zwei zur vollkommen symmetrischen Darstellung A_1 und eine zur Darstellung B_1. Alle drei Schwingungen haben verschiedene Frequenzen (die experimentell bestimmten Frequenzen sind (in cm^{-1}) 3652, 1595 und 3756); denn die Gruppe C_{2v} hat nur eindimensionale Darstellungen. Alle anderen Schwingungstypen der Kerne im Molekül sind Überlagerungen (Vielphononen-Schwingungen) dieser einfachen Schwingungen.

b) Als zweites Beispiel klassifizieren wir die Normalschwingungen in einem pyramidenförmigen Molekül vom Typ XY_3 (zum Beispiel des Ammoniakmoleküls NH_3). Diese Moleküle gehören zur Symmetriegruppe C_{3v} mit den sechs Symmetrieelementen: Identität E, $2C_3$ — zwei Drehungen um 120 und $-120°$ — und 3σ — drei Symmetrieebenen, die miteinander Winkel von 120° einschließen. Die Charaktere der irreduziblen Darstellungen dieser Gruppe sind in Tabelle 19 zu finden. Diese Gruppe hat drei irreduzible Darstellungen, von denen eine zweidimensional ist (E). In diesem Molekül gibt es also zweifach entartete Schwingungen. In der Tabelle sind auch die Charaktere der Translationen (T) und der Rotationen

(R) des ganzen Moleküls angegeben. In der fünften Zeile der Tabelle 19 stehen die Charaktere aller möglichen Verschiebungen der Kerne im Molekül.

Tabelle 19

Charaktere der Gruppe C_{3v}

C_{3v}			E	$2C_3$	$3\sigma_v$
	T_z	A_1	1	1	1
	R_z	A_2	1	1	-1
(T_x, T_y)	(R_x, R_y)	E	2	-1	0
		χ	12	0	0
		χ_v	6	0	2

In der letzten Zeile der Tabelle finden wir die Charaktere χ_v der Schwingungen. Die Zerlegung von χ_v in die Charaktere der irreduziblen Darstellungen ist

$$\chi_v = 2A_1 + 2E.$$

In den XY_3-Molekülen gibt es also je zwei Schwingungstypen mit der Symmetrie A_1 und E. Die Schwingungen vom Typ E sind zweifach entartet. Die Normalschwingungen in XY_3-Molekülen gehören also zu zwei verschiedenen Frequenzen der völlig symmetrischen Darstellung A_1 und zu zwei Frequenzen der zweifach entarteten Schwingungen vom Typ E. Für das NH_3-Molekül sind diese Frequenzen (in cm^{-1}) 3337, 950, 3414 und 1628.

§ 121. Rotationsenergie von Molekülen

Außer den Atomschwingungen um die Gleichgewichtslagen sind noch folgende beiden Bewegungsarten des Moleküls möglich: Translation und Rotation des ganzen Moleküls. Die Translation ist nicht gequantelt; man kann sie durch Übergang zum Schwerpunktsystem leicht eliminieren. Die Rotationsenergie des Moleküls hat diskrete Werte. Nach den Abschätzungen von § 116 beträgt die Rotationsenergie eines Moleküls den $\sqrt{\mu/M} \sim 0{,}01$-ten Teil der Schwingungsenergie der Kerne. Die Rotation erfolgt also im Vergleich zu den Atomschwingungen und der Bewegung der Elektronen im Molekül langsam. In adiabatischer Näherung kann man daher die Kopplung von Molekülrotation und innerem Zustand des Moleküls vernachlässigen; der innere Zustand wird durch den Elektronenzustand und die Atomschwingungen bestimmt. In dieser Näherung ist die Energie eines Moleküls die Summe aus der Energie der Elektronen E_{el}, der Energie der Atomschwingungen E_{schw} und der Rotationsenergie E_{rot}

$$E = E_{el} + E_{schw} + E_{rot}. \tag{121.1}$$

Die Wellenfunktion des Moleküls ist in derselben Näherung ein Produkt aus den Wellenfunktionen der einzelnen Bewegungsarten:

$$\Psi = \psi_{el}(r, R_0)\psi_{schw}(R)\psi_{rot}(\theta_i), \tag{121.2}$$

r sind die Koordinaten der Elektronen, R_0 die Gleichgewichtslagen der Kerne, R die Verschiebungen der Kerne aus den Gleichgewichtslagen und θ_i die Eulerschen Winkel, die die Orientierung des Moleküls im Raum festlegen. In den nächsten Näherungen ist die Zerlegung der Energie des Moleküls in die unabhängigen Anteile Rotations-, Schwingungs- und Elektronenenergie nicht mehr möglich. Alle drei Bewegungsarten sind miteinander verkoppelt. In diesem Falle sagt man einfach, daß alle drei Bewegungsarten miteinander wechselwirken.

In diesem Paragraphen wollen wir nur die Rotation der Moleküle behandeln und deren Wechselwirkung mit den Schwingungen und mit der Bewegung der Elektronen vernachlässigen. Wir werden also die Rotation von Molekülen in einem gegebenen (Grund-) Zustand der Elektronen behandeln, wenn die Kerne nur die Nullpunktsschwingungen um die Ruhelage ausführen. Der Elektronenzustand soll ein Singulettzustand sein, d. h., der resultierende Spin der Elektronen sei Null.

Der Hamilton-Operator eines Moleküls ist in adiabatischer Näherung (d. h. unter Vernachlässigung der Kopplung von Rotation und innerer Bewegung)

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_{\mathrm{i}}(x) + \boldsymbol{T}_{\mathrm{rot}}, \tag{121.3}$$

$\boldsymbol{H}_i$ ist der Operator der inneren Bewegung, x sind die Koordinaten der Elektronen und der Kerne in einem an das Molekül angehefteten Koordinatensystem; $\boldsymbol{T}_{\mathrm{rot}}$ ist der Operator der Rotation. $\mathfrak{R}$ sei der Operator für den Drehimpuls infolge der Molekülrotation. Wir haben damit

$$\boldsymbol{T}_{\mathrm{rot}} = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{l=1}^{3} \frac{\boldsymbol{R}_l^2}{J_l}. \tag{121.4}$$

wo J_l die drei Hauptträgheitsmomente des Moleküls und R_l die Projektionen des Drehoperators auf die drei Hauptträgheitsachsen des Moleküls sind. Ein Molekül mit drei verschiedenen Hauptträgheitsmomenten ist ein *asymmetrischer Kreisel.* Ein Molekül mit zwei gleichen Hauptträgheitsmomenten ist ein *symmetrischer Kreisel.* Die linearen Moleküle sind Spezialfälle eines symmetrischen Kreisels; für sie sind zwei Hauptträgheitsmomente einander gleich, und das dritte ist vernachlässigbar klein. Zu den symmetrischen Kreiseln gehören alle Moleküle mit einer mindestens dreizähligen Symmetrieachse. Sind alle drei Hauptträgheitsmomente eines Moleküls einander gleich, dann ist das Molekül ein *Kugelkreisel.* Zu den Kugelkreiseln gehören alle Moleküle mit zwei oder mehr drei- oder mehrzähligen Symmetrieachsen, zum Beispiel die Moleküle mit kubischer Symmetrie.

Wir betrachten zuerst die Rotationsenergie von Molekülen, die symmetrische Kreisel darstellen. Es sei $J = J_1 = J_2 \neq J_3$. Der Operator für die Rotationsenergie (121.4) ist dann

$$\boldsymbol{T}_{\mathrm{rot}} = \frac{\hbar^2}{2J} \boldsymbol{R}^2 + \left(\frac{\hbar^2}{2J_3} - \frac{\hbar^2}{2J}\right) \boldsymbol{R}_3^2. \tag{121.5}$$

Wir bezeichnen den Operator für den Drehimpuls der inneren Bewegung im Molekül (Elektronenbewegung und Schwingungen) mit $\mathfrak{L}$. Der Operator des Gesamtdrehimpulses wird damit

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{R} + \mathfrak{L}. \tag{121.6}$$

Man kann also den Operator $\boldsymbol{T}_{\text{rot}}$ in die Form

$$\boldsymbol{T}_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2J}\,[\boldsymbol{I}^2 + \boldsymbol{L}^2 - 2\,\mathfrak{J}\mathfrak{L}] + \frac{\hbar^2}{2}\,(J_3^{-1} - J^{-1})(\boldsymbol{I}_3 - \boldsymbol{L}_3)^2 \tag{121.7}$$

bringen. Wir vernachlässigen in diesem Operator den Term $\mathfrak{J}\mathfrak{L}$ für die Kopplung von Gesamtdrehimpuls und innerem Drehimpuls und bekommen als Hamilton-Operator (121.3) für einen symmetrischen Kreisel

$$\boldsymbol{H}^0 = \boldsymbol{H}_{\text{i}}(x) + \boldsymbol{T}^0_{\text{rot}} \tag{121.8}$$

mit

$$\boldsymbol{T}^0_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2J}\,[\boldsymbol{I}^2 + \boldsymbol{L}^2] + \frac{\hbar^2}{2}\,(J_3^{-1} - J^{-1})(\boldsymbol{I}_3 - \boldsymbol{L}_3)^2 . \tag{121.9}$$

Der Operator $\boldsymbol{H}^0$ ist mit den Operatoren $\boldsymbol{I}^2$, $\boldsymbol{I}_3$ und $\boldsymbol{L}_3$ vertauschbar. Die stationären Zustände des Moleküls werden daher durch die Funktionen

$$|IK\Lambda\rangle = \varphi_\Lambda(x)\,\Phi^I_{MK}(\theta_i) \tag{121.10}$$

mit

$$\Phi^I_{MK}(\theta) = \sqrt{\frac{2I+1}{8\pi^2}}\, D^I_{MK}(\theta_i) \tag{121.11}$$

beschrieben. (121.11) sind die Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels (s. § 45). Die Quantenzahl K gibt die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die Achse 3 des Moleküls an; die Quantenzahl M bestimmt die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die z-Achse des Laborsystems. Die Funktion $\varphi_\Lambda(x)$ hängt nur von den inneren (Elektronen- und Kern-)Koordinaten des Moleküls ab. Der Operator für den Gesamtdrehimpuls $\mathfrak{J}$ bewirkt eine gleichzeitige Drehung des mit dem Molekül verbundenen Koordinatensystems und der Kerne und Elektronen im Molekül. Er läßt daher die Wellenfunktion der inneren Bewegung unverändert: $\delta\varphi_\Lambda = \mathfrak{J}\varphi_\Lambda(x) = 0$. Der Operator $\mathfrak{J}$ wirkt mit anderen Worten nur auf die von den Eulerschen Winkeln abhängigen Funktionen $\Phi^I_{MK}(\theta_i)$. Dabei sind

$$\boldsymbol{I}^2\Phi^I_{MK} = I(I+1)\Phi^I_{MK}, \quad \boldsymbol{I}_3\Phi^I_{MK} = K\Phi^I_{MK}. \tag{121.12}$$

Der Operator $\boldsymbol{L}_3$ wirkt nur auf die Funktion φ_Λ:

$$\langle\varphi_\Lambda|\boldsymbol{L}_3|\varphi_\Lambda\rangle = \Lambda, \tag{121.13}$$

wenn Λ die Projektion des inneren Drehimpulses auf die Achse 3 des Moleküls ist (in Einheiten $\hbar$). In zweiatomigen Molekülen wird Λ allein durch die Elektronenbewegung bestimmt, insbesondere ist in Σ-Zuständen $\Lambda = 0$. In mehratomigen linearen Molekülen liefern auch die transversalen Atomschwingungen einen Beitrag zu Λ; diese Schwingungen sind immer zweifach entartet. Ist eine transversale Schwingung mit der Frequenz ω und der Quantenzahl v (v ist die Phononenschwingung) angeregt, so hat diese Anregung den Drehimpuls v, $v-2$, $v-4$, ..., $-v$ in bezug auf die Molekülachse (den Beweis s. LANDAU und LIFSCHIZ [81], § 102). Dieser Drehimpuls wird als *Schwingungsdrehimpuls* bezeichnet. Ein Schwingungsdrehimpuls in Richtung der Molekülachse kann auch bei Atomschwingungen in nichtlinearen Molekülen vom Typ eines symmetrischen Kreisels auftreten. Im Grundzustand eines Moleküls ist normalerweise $\Lambda = 0$.

Mit Hilfe von (121.12) finden wir für den Mittelwert des Hamilton-Operators (121.8) für ein Molekül (symmetrischer Kreisel) im Zustand mit der Funktion (121.10)

$$E_{IK\Lambda} = \langle IK\Lambda|\boldsymbol{H}^0|IK\Lambda\rangle = \frac{\hbar^2}{2J^0} I(I+1) + \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{J_3^0} - \frac{1}{J^0}\right)(K-\Lambda)^2 + B, \quad (121.14)$$

wenn

$$B = \left\langle \varphi_\Lambda \left| \boldsymbol{H}_i + \frac{\hbar^2 \boldsymbol{L}^2}{2J} \right| \varphi_\Lambda \right\rangle$$

die innere Energie des Moleküls ist; $I \geqq K$; J^0 und J_3^0 sind die Mittelwerte der Trägheitsmomente für den inneren Zustand.

Für lineare Moleküle ist $J_3^0 \approx 0$. Zustände mit endlicher Energie sind demnach nur für $K = \Lambda$ möglich. In diesem Fall kann man die Energie des Moleküls in der Form

$$E_{IK} = \frac{\hbar}{2J^0}\{I(I+1) - K(K+1)\} + B' \quad (121.15)$$

mit

$$B' = B + \frac{\hbar^2 K(K+1)}{2J^0}; \quad K = \Lambda$$

schreiben. Der erste Summand in (121.15) ist die Rotationsenergie eines linearen Moleküls für Gesamtdrehimpulse $I \geqq K = \Lambda$. Der Grundzustand eines linearen Moleküls ist gewöhnlich ein Σ-Zustand mit $\Lambda = 0$.

In nichtlinearen Molekülen, die einen symmetrischen Kreisel darstellen, ist $J_3^0 \sim J^0$. Die Energie des Moleküls wird daher durch die allgemeine Formel (121.14) gegeben. Im Grundzustand der inneren Bewegungen ist $\Lambda = 0$, und die Formel (121.14) vereinfacht sich zu

$$E_{IK} = \frac{\hbar^2}{2J^0} I(I+1) + \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{J_3^0} - \frac{1}{J^0}\right) K^2 + B. \quad (121.16)$$

Bei gegebenem I nimmt die Quantenzahl K $2I+1$ Werte an, da $K = 0, \pm 1, \ldots, \pm I$ ist. Alle Zustände mit $K \neq 0$ sind zweifach entartet. Die Energie (121.16) ist von der Quantenzahl M unabhängig; M durchläuft die Werte $0, \pm 1, \ldots, \pm I$. Der gesamte Entartungsgrad der Niveaus mit $K \neq 0$ ist demzufolge $2(2I+1)$.

Für einen Kugelkreisel als Molekül ist $J_3 = J$. Aus (121.14) folgt für die Energie dieser Moleküle die Formel

$$E_I = \frac{\hbar^2}{2J^0} I(I+1) + B.$$

In diesem Falle ist die Energie von den Quantenzahlen M und K unabhängig, und die Rotationsniveaus sind $(2I+1)^2$fach entartet.

Wir wollen uns jetzt mit dem Operator $\mathfrak{IL}$ für die Kopplung des Gesamtdrehimpulses mit dem Drehimpuls der inneren Bewegung in (121.7) befassen *(Coriolis-Wechselwirkung)*. Wir formen diesen Operator um in

$$\mathfrak{IL} = \boldsymbol{I}_z\boldsymbol{L}_z + \frac{1}{2}(\boldsymbol{I}_x + \mathrm{i}\boldsymbol{I}_y)(\boldsymbol{L}_x - \mathrm{i}\boldsymbol{L}_y) + \frac{1}{2}(\boldsymbol{I}_x - \mathrm{i}\boldsymbol{I}_y)(\boldsymbol{L}_x + \mathrm{i}\boldsymbol{L}_y). \quad (121.17)$$

Der Operator (121.17) ist mit den Operatoren $\boldsymbol{I}_z$ und $\boldsymbol{L}_z$ nicht vertauschbar. Die Wellenfunktionen (121.10) sind daher keine Eigenfunktionen des Operators (121.3). Man kann die Lösung der Gleichung

$$(\boldsymbol{H} - E)\,\Psi = 0 \tag{121.18}$$

mit dem Operator

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_\mathrm{i}(x) + \frac{\hbar^2}{2J}\left[\boldsymbol{I}^2 + \boldsymbol{L}^2 - 2\mathfrak{J}\mathfrak{L}\right] + \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{J_3} - \frac{1}{J}\right)(\boldsymbol{I}_3 - \boldsymbol{L}_3)^2$$

in der Form

$$\Psi_I = \sum_{K,\Lambda} a_{K\Lambda}\varphi_\Lambda(x)\Phi_K^I(\theta_i) \tag{121.19}$$

ansetzen. Durch Einsetzen von (121.19) in (121.18) ergibt sich für jeden Wert von I eine Säkulargleichung, deren Lösung die Koeffizienten $a_{K\Lambda}$ und die Energieniveaus E liefert. Je größer die Energiedifferenz für die inneren Zustände mit verschiedenen Quantenzahlen Λ ist, desto kleiner ist die Rolle der Coriolis-Wechselwirkung.

Die Energie der Moleküle, die asymmetrische Kreisel darstellen, wird durch den Hamilton-Operator

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_\mathrm{i}(x) + \frac{\hbar^2}{2}\sum_{l=1}^{3}\frac{(\boldsymbol{I}_l - \boldsymbol{L}_l)^2}{J_l} \tag{121.20}$$

bestimmt. Für innere Zustände mit dem Drehimpuls Null kann die Energie des Moleküls in adiabatischer Näherung durch Mittelung des Operators (121.20) über die Wellenfunktionen der inneren Bewegung $\varphi(x)$ gefunden werden. Wir erhalten so den Operator

$$\langle\varphi(x)|\boldsymbol{H}|\varphi(x)\rangle = B + \frac{\hbar^2}{2}\sum_{l=1}^{3}\frac{\boldsymbol{I}_l^2}{J_l^0},$$

der bis auf die Konstante B (innere Energie des Moleküls) mit dem Operator für die Rotationsenergie eines asymmetrischen Kreisels übereinstimmt. Wir haben somit unser Problem auf die in § 46 behandelte Aufgabe zurückgeführt.

Alle obigen Überlegungen gelten für Moleküle aus verschiedenen Kernen. Sind in einem Molekül einige gleiche Kerne enthalten, dann sind an die Gesamtwellenfunktion des Moleküls noch zusätzliche Symmetrieforderung bei Vertauschungen gleicher Kerne zu stellen. Die Gesamtwellenfunktion muß bei einer Vertauschung gleicher zweier Kerne mit ganzzahligem Spin symmetrisch sein und bei Vertauschung zweier gleicher Kerne mit halbzahligem Spin antisymmetrisch.

Wir behandeln zunächst Moleküle mit gleichen Kernen mit dem Spin Null. Die Gesamtwellenfunktion muß bei einer Vertauschung eines beliebigen Paares gleicher Kerne symmetrisch sein. In adiabatischer Näherung ist diese Funktion

$$\Psi(x, \theta_i) = \varphi(x)\Phi^I(\theta_i),$$

$\varphi(x)$ ist dabei die Wellenfunktion des inneren Zustandes. Im Grundzustand ($\Lambda = 0$) ist die Funktion $\varphi(x)$ bei Vertauschung gleicher Kerne mit dem Spin Null symmetrisch. Folglich müssen die Funktionen Φ bei dieser Vertauschung auch symmetrisch sein. In einem linearen Molekül mit einem Symmetriezentrum sind gleiche Kerne symmetrisch zum Zentrum angeordnet. In diesem Falle ist die

Vertauschung gleicher Kerne einer Drehung des Moleküls um 180° äquivalent. Zu den Rotationszuständen dürfen also nur solche Funktionen Φ gehören, die bei einer Drehung des Moleküls um 180° unverändert bleiben. Diese Forderung besagt, daß die Quantenzahl I in der Formel (121.15) nur gerade Werte annehmen kann, d. h., die Rotationsenergie ist

$$E_I = \frac{\hbar^2}{2J^0} I(I+1) \quad \text{mit} \quad I = 0, 2, \ldots . \tag{121.21}$$

Dabei ist

$$\Phi = \frac{1}{2\pi} Y_{IM}(\theta\varphi), \tag{121.22}$$

wenn φ der Drehwinkel um die Achse 3 ist. Für nichtlineare Moleküle vom Typ eines symmetrischen Kreisels mit gleichen Kernen ohne Spin sind die Rotationswellenfunktionen zu den Energieniveaus (121.14) nach (121.11) und (43.12)

$$\Phi^I_{KM}(\theta_i) = \sqrt{\frac{2I+1}{8\pi^2}}\, D^I_{MK}(\theta_i) = \sqrt{\frac{2I+1}{8\pi^2}}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}M\gamma} \mathrm{d}^I_{MK}(\theta) \mathrm{e}^{\mathrm{i}K\varphi}, \tag{121.23}$$

wenn φ wieder der Drehwinkel um die Achse 3 ist.

Wie oben schon erwähnt wurde, haben Moleküle, die einen symmetrischen Kreisel darstellen, eine mindestens dreizählige Symmetrieachse. In Molekülen mit den Punktgruppen C_{3v}, C_{3h} oder C_3 als Symmetriegruppe, d. h. mit einer dreizähligen Symmetrieachse, ist eine Drehung um den Winkel $\varphi = 120°$ um die Symmetrieachse der Vertauschung gleicher Kerne im Molekül äquivalent. Bei einer solchen Drehung dürfen sich die Funktionen (121.23) nicht ändern. Das ist nur dann der Fall, wenn K ein Vielfaches von 3 ist. Die Rotationsenergie von Molekülen mit einer dreizähligen Symmetrieachse wird also durch (121.15) mit $K = 3n, n = 0, 1, \ldots$ gegeben. Für Moleküle mit einer vierzähligen Molekülachse ist $K = 4$ usw. Es wird nur ein Teil der Rotationszustände eines Moleküls realisiert, wenn die Gesamtwellenfunktion bei Vertauschung gleicher Kerne mit dem Spin Null die richtige Symmetrie hat.

Ist der Spin der gleichen Kerne in einem Molekül nicht Null, dann können im allgemeinen alle Rotationszustände realisiert werden, wenn auch mit verschiedenen statistischen Gewichten. Wir wollen das am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls aus gleichen Kernen mit dem Spin 1/2 erläutern (zum Beispiel am Wasserstoffmolekül H_2). In diesem Fall enthält die Wellenfunktion für den inneren Zustand des Moleküls $\varphi(x)$ die Spinvariablen der Kerne. Ihre Symmetrieeigenschaften werden durch den resultierenden Spin der beiden Kerne bestimmt. Im Singulettzustand der Kernspins ist die Wellenfunktion $\varphi(x)$ für den Schwingungs- und Elektronengrundzustand antisymmetrisch bei Vertauschung der Spinvariablen der beiden Kerne. Damit die Gesamtwellenfunktion bei Vertauschung zweier Kerne antisymmetrisch ist, darf die Funktion (121.22) bei einer Vertauschung der Orte der Kerne ihr Vorzeichen nicht ändern; es sind daher nur die Werte $I = 0, 2, 4, \ldots$ möglich. Im Triplettzustand der Kernspins ist die Spinfunktion bei der Vertauschung der Spinvariablen symmetrisch, deshalb muß die Funktion Φ^I bei der Vertauschung der Orte der beiden Kerne antisymmetrisch sein, d. h. bei einer Drehung um 180°. Diese Forderung ist für

$I = 1, 3, \ldots$ erfüllt. Die Rotationsenergie der Wasserstoffmoleküle im Singulettzustand der Kernspins wird durch die Formel (121.21) mit $I = 0, 2, 4, \ldots$ gegeben. Diese Moleküle bezeichnet man als *Parawasserstoff*. Die Rotationsenergie der Wasserstoffmoleküle im Triplettzustand der Kernspins erhält man aus der Formel (121.21) für $I = 1, 3, 5, \ldots$ Diese Moleküle heißen *Orthowasserstoff*. Das statistische Gewicht der Parazustände ist 1/4, das der Orthozustände 3/4.

Für Moleküle XY_3 mit der Punktgruppe C_{3v} und mit drei gleichen Atomen Y mit dem Spin 1/2 muß die Gesamtwellenfunktion zur irreduziblen Darstellung A_2 gehören (s. Tabelle 19); denn die Operation σ_v entspricht der Vertauschung eines Paares gleicher Kerne und die Operation C_3 entspricht der Vertauschung zweier Kernpaare. Der resultierende Spin der drei gleichen Y-Kerne ist entweder 1/2 oder 3/2. Im Zustand mit dem Spin $S = 3/2$ (Quartettzustand des Kernspins) entspricht die Spin-Wellenfunktion dem Youngschen Schema $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$ und ist vollkommen symmetrisch, d. h., sie gehört zur Darstellung A_1. Wenn die Gesamtwellenfunktion zur Darstellung A_2 gehören soll, dann muß die Funktion Φ (121.23) die der Darstellung A_2 entsprechende Symmetrie haben. Wie man sich leicht überzeugt, ist das für $K = 0, 3, 6, 9, \ldots$ der Fall. Die Rotationsenergie der XY_3-Moleküle im Quartettzustand der Kernspins wird durch die Formel (121.15) mit $K = 0, 3, 6, 9, \ldots$ gegeben. Im Dublettzustand der Kernspins gehört die Spinfunktion zur Darstellung E der Gruppe C_{3v}. Die Gesamtwellenfunktion gehört in diesem Falle zur Darstellung A_2, wenn die Funktion Φ ebenfalls zur Darstellung E gehört. Tatsächlich (s. Anhang E) folgt aus der Gleichung $E \times E = A_1 + A_2 + E$, daß man aus den Funktionen Φ und φ zur Darstellung E vier unabhängige Funktionen bilden kann, von denen eine zu der gewünschten Darstellung A_2 gehört. Die Funktion Φ_K^I gehört zur Darstellung E für $K = 1, 2, 4, 5, 7, 8$.

§ 122*. Arten der Drehimpulskopplung in Molekülen

In § 121 haben wir die Rotationszustände von Molekülen untersucht, für die der resultierende Spin der Elektronen gleich Null war. Wir wollen jetzt die Energiezustände von Molekülen mit von Null verschiedenem resultierenden Elektronenspin behandeln. In nullter Näherung, bei vollständiger Vernachlässigung der Wechselwirkung des resultierenden Elektronenspins mit den Drehimpulsen anderer Bewegungen im Molekül, hängt die Energie des Moleküls nicht von der Richtung des Spins ab, und jedes Energieniveau ist zusätzlich $(2S + 1)$fach entartet. Durch die Wechselwirkung des Elektronenspins mit den anderen Drehimpulsen wird diese Entartung aufgehoben.

In adiabatischer Näherung setzt sich der Operator für den Gesamtdrehimpuls $\vec{I}$ des Moleküls aus dem Bahndrehimpulsoperator $\mathfrak{L}$, dem Rotationsoperator $\mathfrak{R}$ und dem Spinoperator $\mathfrak{S}$ der Elektronen zusammen. Die Struktur des Energiespektrums des Moleküls hängt von der Art der Kopplung dieser drei Drehimpulse ab, d. h. vom Verhältnis der Wechselwirkungen, die diese Kopplung hervorrufen.

Hund hat als erster die Arten der Kopplung der Drehimpulse in linearen Molekülen analysiert und klassifiziert. Wir wollen jetzt kurz die Kopplungsarten nach Hund behandeln.

Kopplung a. Die Wechselwirkungsenergie des Bahndrehimpulses in bezug auf die Molekülachse sei groß gegenüber der Rotationsenergie. Die Projektion des Bahndrehimpulses $\Lambda = \langle \boldsymbol{L}_z \rangle$ auf die Molekülachse ist in diesem Falle ein Integral der Bewegung. Man kann daher die Spin-Bahn-Wechselwirkung als Wechselwirkung des Spins mit der Molekülachse auffassen. Die Wechselwirkung der Rotation mit dem Bahndrehimpuls und mit dem Spin ist klein. Die Rolle der Rotation der Kerne wird durch den Abstand zwischen den am dichtesten beieinander liegenden Rotationsniveaus bestimmt. Im Hundschen Fall *a* ist die Wechselwirkungsenergie von Bahn- und Spindrehimpuls groß gegenüber dem Abstand der Rotationsniveaus. In diesem Falle kann man die Kernrotation mit der Störungstheorie behandeln. Zuerst werden die Energiezustände des ruhenden Moleküls betrachtet. Die Elektronenzustände werden dann durch die Summe von Λ und der Spinprojektion auf die Molekülachse bestimmt. Diese Summe bezeichnet man gewöhnlich mit Ω: $\Omega = \Lambda + S_z$. Für $\Lambda \geqq S$ nimmt Ω die Werte $\Lambda + S, \Lambda + S - 1, \ldots, \Lambda - S$ an, für $\Lambda > S$ ist $\Omega = S + \Lambda, S + \Lambda - 1, \ldots, S - \Lambda$. Der Wert $\Lambda = 0$ kann beim Kopplungstyp *a* nicht vorkommen, weil es in diesem Fall überhaupt keine Kopplung mit dem Bahndrehimpuls in bezug auf die Molekülachse geben kann.

Zur Wechselwirkung zwischen Bahn- und Spindrehimpuls parallel zur Molekülachse gehört die zusätzliche Energie $\Delta E = A\,\Omega$ mit einer gewissen Konstanten A. Zu jedem Ω gehört eine eigene Energie. Diese Aufspaltung heißt *Multiplettaufspaltung* der Elektronenniveaus im Molekül. Der Abstand zwischen benachbarten Komponenten ist A. Man bezeichnet die entstehenden Terme gewöhnlich mit großen griechischen Buchstaben (dem Wert von Λ entsprechend), an die man rechts unten die Zahl Ω und links oben die Multiplizität des Terms anbringt, d. h. die Zahl $2S + 1$. Zum Beispiel sind für $S = 1/2$ und $\Lambda = 1$ die Terme ${}^2\Pi_{1/2}$ und ${}^2\Pi_{3/2}$ möglich; für $S = 1$ und $\Lambda = 2$ haben wir die Terme ${}^3\Delta_1$, ${}^3\Delta_2$ und ${}^3\Delta_3$. Wir erinnern daran, daß die Multiplizität eines Terms nur für $\Lambda \geqq |\Omega|$ gleich der Zahl der aufgespaltenen Komponenten ist.

Zur Berechnung der Rotationsenergie müssen wir den Operator

$$\boldsymbol{T}_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2J}(\mathfrak{J} - \Omega\mathfrak{n})^2$$

über die Elektronenzustände für jeden einzelnen Ω-Wert mitteln; $\mathfrak{n}$ ist dabei der Einheitsvektor in Richtung der Molekülachse. Da ein lineares Molekül nur um eine Achse senkrecht zur Molekülachse rotiert, ist dafür $\langle \mathfrak{J}\mathfrak{n} \rangle = \Omega$, und wir erhalten

$$\langle \boldsymbol{T}_{\text{rot}} \rangle = \frac{\hbar^2}{2J^0} I(I+1) + B(\Omega), \quad I \geqq \Omega,$$

$B(\Omega)$ist ein von I unabhängiger Summand, hängt aber vom inneren Zustand des Moleküls ab. Wir normieren die Rotationsenergie so, daß sie für $I = \Omega$ Null ist, und erhalten eine Formel für die Rotationsbande bei jedem inneren Zustand mit der Quantenzahl Ω:

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2J}\{I(I+1) - \Omega(\Omega+1)\},$$

mit $I \geqq \Omega$. Ist im Molekül eine gerade Anzahl von Elektronen enthalten, dann ist Ω eine ganze Zahl. In diesem Falle ist auch I eine ganze Zahl. Bei ungerader Elektronenzahl sind Ω und I halbzahlig.

Kopplungstyp b. Man bezeichnet die Kopplung der Drehimpulse in einem Molekül als Typ b, wenn die Wechselwirkungsenergie von Bahndrehimpuls und Spin klein gegenüber der Differenz der Rotationsenergien ist. Der reine Typ b liegt natürlich bei Molekülen vor, die Elektronenzustände mit dem Bahndrehimpuls Null haben (Σ-Zustände). Bei leichten Molekülen beobachtet man den Kopplungstyp b auch für Zustände mit $\Lambda \neq 0$. In einigen Fällen geht der Kopplungstyp a bei großen Rotationsanregungen in den Typ b über, wenn die Differenz zwischen benachbarten Rotationsniveaus groß wird.

Wegen der schwachen (oder für Σ-Zustände nicht vorhandenen) Kopplung des Spins an die Molekülachse (Moleküle mit „freiem" Spin) hat man in erster Näherung die Kopplung des Rotationsoperators $\mathfrak{R}$ mit dem Bahndrehimpuls $\mathfrak{n}\Lambda$ zu berücksichtigen ($\mathfrak{n}$ ist der Einheitsvektor in Richtung der Molekülachse).

Den resultierenden Drehimpulsoperator bezeichnet man gewöhnlich mit $\mathfrak{K}$

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{R} + \mathfrak{n}\Lambda .$$

Wegen der schwachen Kopplung von $\mathfrak{K}$ mit dem Spinoperator $\mathfrak{S}$ ist das Drehimpulsquadrat zu dem Operator $\boldsymbol{K}^2$ näherungsweise ein Integral der Bewegung. Für $\Lambda = 0$ ist der Operator $\mathfrak{K}$ gleich dem Rotationsoperator $\mathfrak{R}$; die Quantenzahl K nimmt dabei die ganzzahligen Werte $0, 1, 2, \ldots$ an. Für $\Lambda \neq 0$ hat die Quantenzahl K die ganzzahligen Werte $\Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \ldots$.

Zu jedem Wert des Operators $\mathfrak{K}$ gehört eine bestimmte Energie des Moleküls, die man in die Elektronen- und in die Rotationsenergie zerlegen kann:

$$E_K = B + AK(K + 1). \tag{122.1}$$

Die Vektorsumme von $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{S}$ ist der Operator für den Gesamtdrehimpuls: $\mathfrak{J} = \mathfrak{K} + \mathfrak{S}$. Nach den Regeln der Vektoraddition sind für ein festes K die folgenden I-Werte für den Gesamtdrehimpuls des Moleküls möglich:

$$K + S \geqq I \geqq |K - S|.$$

Infolge der Wechselwirkung zwischen $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{S}$ spaltet jeder Term E_K für $K \geqq S$ in $2S + 1$ Komponenten auf, für $K < S$ in $2K + 1$ Komponenten. Der Operator für die Aufspaltung der Terme (122.1) ist proportional zu

$$\mathfrak{K}\mathfrak{S} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{I}^2 - \boldsymbol{K}^2 - \boldsymbol{S}^2). \tag{122.2}$$

Der Mittelwert dieses Operators für einen Zustand mit bestimmten Werten von I, K und S ist

$$\langle IKS|\mathfrak{K}\mathfrak{S}|IKS\rangle = \frac{1}{2}\{I(I+1) - K(K+1) - S(S+1)\}.$$

Die Aufspaltung der Energieterme E_K wird also mit zunehmendem K größer.

Die oben behandelten Kopplungstypen a und b sind die wichtigsten. Hund hat auch noch andere mögliche Drehimpulskopplungen betrachtet, die aber in Molekülen relativ selten vorkommen. Die Kopplungstypen nach Hund sind natürlich

idealisierte Grenzfälle. In Wirklichkeit ist nicht immer ein Wechselwirkungstyp kleiner als die anderen. Außerdem kann bei verstärkter Rotation ein Kopplungstyp in einen anderen übergehen (die *Kopplung wird gesprengt*).

Bei der Behandlung der Kopplungstypen *a* und *b* haben wir die Wechselwirkung zwischen dem Rotationsoperator $\mathfrak{R}$ und dem Bahndrehimpulsoperator $\mathfrak{L}$ vernachlässigt. Rotiert das Molekül nicht, so ist in einem linearen Molekül die Projektion des Bahndrehimpulses Λ auf die Molekülachse ein Integral der Bewegung, weil sich die Elektronen in einem axialsymmetrischen Feld bewegen. Die Energie des Moleküls hängt dabei vom Betrag von Λ ab, so daß alle Terme mit $\Lambda \neq 0$ zweifach entartet sind. Durch die Molekülrotation wird diese Entartung aufgehoben, es erfolgt die *Λ-Verdopplung* der Terme. Die Aufspaltung wächst mit zunehmender Rotationsenergie, d. h. mit wachsendem I. Die Theorie der Λ-Verdopplung ist von Kronig [82], van Vleck [83] und Mulliken und Christy [84] ausgearbeitet worden.

§ 123. Molekülspektren. Das Franck-Condon-Prinzip

Ein Molekül ist ein System mit vielen Freiheitsgraden; die Berechnung der Übergänge zwischen den verschiedenen angeregten Molekülzuständen ist daher ein sehr schwieriges Problem. Zur Vereinfachung der Rechnungen verwendet man gewisse Näherungen je nach der Art des Übergangs im Molekül und der Ursachen für die Übergänge.

Wir wollen Übergänge unter Absorption und Emission elektromagnetischer Wellen behandeln. Bei der Analyse der optischen Absorptions- und Emissionsspektren von molekularen Gasen ist festgestellt worden, daß diese Spektren aus mehr oder weniger breiten Banden bestehen. Die Molekülspektren sind *Bandenspektren*. Manchmal bestehen diese Banden aus sehr vielen Linien, deren Intensität mitunter auf einer Seite der Bande *(Bandenkante)* schroff abfällt; auf der anderen Seite der Bande nimmt die Intensität nur langsam ab. In einigen Fällen sind die Banden kontinuierliche Spektralbereiche.

Die optischen Absorptions- und Emissionsspektren der Moleküle sind deshalb so kompliziert, weil in einem Molekül die Elektronenzustände, die Schwingungs- und die Rotationszustände angeregt werden können. Da die adiabatische Näherung relativ gut brauchbar ist, kann man, wie wir in den vorangegangenen Paragraphen dieses Kapitels gesehen haben, die Energie eines Moleküls als Summe der Elektronenenergie E_{el}, der Energie der Atomschwingungen E_{schw} und der Rotationsenergie E_{rot} des Moleküls darstellen.

Der Abstand benachbarter Rotationsniveaus ist hundert- bis tausendmal kleiner als der Abstand zwischen den Schwingungsniveaus; dieser ist seinerseits hundert- bis tausendmal kleiner als die Differenz zwischen den Elektronenenergien (wenn man von Übergängen zwischen benachbarten Elektronenmultipletts absieht). Man kann daher die Molekülspektren in drei Klassen einteilen: 1. *Rotationsspektren*, die allein durch Änderung der Molekülrotation entstehen; 2. *Rotations-Schwingungs-Spektren*, bei deren Entstehung sich Schwingungs- und Rotationszustände ändern; 3. Rotations-Schwingungs-Elektronen-Spektren oder kurz *Elektronenspektren*, die von einer Änderung des Elektronenzustands bei gleichzeitiger Änderung der Schwingungs- und Rotationszustände verursacht werden.

Wir wollen die Rotationsspektren eines Moleküls mit der Gestalt eines symmetrischen Kreisels behandeln (s. § 121). Die Wellenfunktionen der Rotationszustände dieser Moleküle werden durch den Ausdruck (121.10) gegeben, die Formel (121.14) liefert die Energieniveaus. Zur Berechnung der Auswahlregeln für E1-Übergänge (elektrische Dipolstrahlung) müssen wir die Matrixelemente für die elektrischen Dipolübergänge mit den Funktionen (121.10) bilden. In adiabatischer Näherung bleiben bei einer Rotation des Moleküls die Elektronen- und Schwingungszustände unverändert. Die Funktionen φ_Λ ändern sich daher bei einem Übergang nicht, und man braucht nur die Funktionen

$$\Phi = \sqrt{\frac{2I+1}{8\pi^2}}\, D^I_{MK}(\theta_i)$$

zu betrachten. E1-Übergänge zwischen Rotationszuständen sind nur in Molekülen mit einem eigenen elektrischen Dipolmoment möglich, d. h. in Molekülen ohne Symmetriezentrum. Solche Moleküle sind zum Beispiel CO, HCl, N_2O u. a.

Das eigene Dipolmoment von Molekülen, die einen symmetrischen Kreisel darstellen, hat die Richtung der Molekülachse. Wir bezeichnen den Betrag des Eigendipolmomentes des Moleküls mit d_0. Der Operator für das elektrische Dipolmoment in einem ruhenden Koordinatensystem ist damit

$$d^1_\mu = d_0 D^1_{\mu 0}(\theta_i), \tag{123.1}$$

wo θ_i die Eulerschen Winkel für die Orientierung des mit dem Molekül verbundenen Koordinatensystems in bezug auf das ruhende Koordinatensystem und $D^1_{\mu 0}$ die in § 43 eingeführten Funktionen sind.

Die Auswahlregeln für die E1-Übergänge werden also durch das Matrixelement

$$\langle \Phi^{I'}_{M'K'} | d^1_\mu | \Phi^I_{MK} \rangle = \left(\frac{2I+1}{2I'+1}\right)^{\frac{1}{2}} d_0 (1 I 0 K | I' K')(1 I \mu M | I' M') \tag{123.2}$$

bestimmt. Bei der Herleitung von (123.2) haben wir die Formel (43.24) benutzt. Auf Grund der Symmetrieeigenschaften der Clebsch-Gordan-Koeffizienten $(1\, I\, 0\, K | I' K')$ (s. § 41) überzeugen wir uns, daß die Matrixelemente (123.2) nur dann von Null verschieden sind, wenn

$$\Delta K = 0 \quad \text{und} \quad \Delta I = 0, \quad \pm 1 \tag{123.3}$$

sind, d. h., ein Übergang ist nur unter den Bedingungen (123.3) möglich.

Alle Moleküle mit einem Symmetriezentrum haben $d_0 = 0$, deshalb sind E1-Übergänge zwischen deren Rotationszuständen verboten. Falls diese Moleküle ein eigenes elektrisches Quadrupolmoment Q_0 haben, ist der Operator für das Quadrupolmoment im ruhenden Koordinatensystem

$$Q_{2\mu} = Q_0 D^2_{\mu 0}(\theta_i). \tag{123.4}$$

Die Auswahlregeln für E2-Übergänge richten sich nach den Matrixelementen

$$\langle I'M'K' | Q_{2\mu} | IMK \rangle = \sqrt{(2I+1)(2I'+1)}\, \frac{Q_0}{8\pi^2} \int D^{*I'}_{M'K'} D^2_{\mu 0} D^I_{MK} \mathrm{d}\theta_1 \sin\theta_2\, \mathrm{d}\theta_2\, \mathrm{d}\theta_3.$$

Wir verwenden nochmals die Gleichung (43.24) und erhalten als Auswahlregeln für E 2-Übergänge

$$\Delta K = 0, \quad \Delta I = 0, \quad \pm 1, \quad \pm 2. \tag{123.5}$$

Für Moleküle in Gestalt eines asymmetrischen Kreisels hat man zur Ableitung der Auswahlregeln für das Rotationsspektrum die Funktionen (121.19) zu benutzen. E 1-Übergänge zwischen Rotationszuständen erweisen sich nur dann als möglich, wenn das Molekül ein eigenes elektrisches Dipolmoment hat. Die Auswahlregeln für den Gesamtdrehimpuls bleiben unverändert: $\Delta I = 0, \pm 1$. Die Bedingung $\Delta K = 0$ braucht aber nicht erfüllt zu sein.

Das reine Rotationsspektrum der Moleküle liegt sehr weit im infraroten Spektralbereich, so weit, daß es in einigen Fällen nicht gelungen ist, es mit den Methoden der Infrarotspektroskopie zu beobachten. In letzter Zeit gelang es jedoch, mit Hilfe der Hochfrequenzspektroskopie die Absorption elektromagnetischer Wellen mit einer Wellenlänge bis zu 1 cm unter Anregung der Rotationszustände bei vielen Molekülen zu beobachten.

Die Energie bei Übergängen zwischen den Schwingungszuständen der Kerne in Molekülen (Schwingungsspektrum) entspricht Wellenlängen zwischen 2 und 100 μm. Die Auswahlregeln für die Übergänge zwischen den Schwingungsniveaus mit den Wellenfunktionen $\psi_{v'}$ und ψ_v sind die Bedingungen, unter denen die Matrixelemente

$$\langle\psi_{v'}|x|\psi_v\rangle, \quad \langle\psi_{v'}|y|\psi_v\rangle \quad \text{und} \quad \langle\psi_{v'}|z|\psi_v\rangle \tag{123.6}$$

von Null verschieden sind; denn für langwellige Strahlung reduzieren sich die Matrixelemente für den Operator eines Dipolübergangs auf die Matrixelemente der Operatoren x, y und z.

Zur Ableitung der Auswahlregeln braucht man die Matrixelemente (123.6) nicht explizit zu berechnen; man braucht nur die irreduziblen Darstellungen zu kennen, zu denen die betreffenden Schwingungszustände gehören.

In § 120 haben wir die Schwingungskoordinaten nach den irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe des Moleküls klassifiziert. Die Wellenfunktionen der Einphononenschwingungen, d. h. der Anregungen mit der Quantenzahl $n = 1$, transformieren sich wie die entsprechende Koordinate. Für $n > 1$ ist die Wellenfunktion einer n-fachen oder n-Phononenanregung einer nichtentarteten Schwingung für geradzahliges n vollkommen symmetrisch. Für ungerades n stimmt die Symmetrie der Wellenfunktion mit der Symmetrie der Wellenfunktion der Einphononenanregung überein.

Die Wellenfunktion einer n-Phononenanregung ein und derselben entarteten Schwingung transformiert sich nach der Darstellung, die sich durch das direkte Produkt der n irreduziblen Darstellungen der betreffenden Einphononenanregung ergibt. Im allgemeinen ist diese Darstellung reduzibel. Für gerades n enthält diese reduzible Darstellung die vollkommen symmetrische Darstellung.

Werden gleichzeitig mehrere Frequenzen verschiedener Schwingungen angeregt, dann gehört die Wellenfunktion zu der Darstellung, die das direkte Produkt der Darstellungen der Funktionen für die einzelnen Schwingungsfrequenzen ist.

In Anhang D wird gezeigt: Die Integrale in den Matrixelementen (123.6) sind nur dann von Null verschieden, wenn das direkte Produkt der Darstellungen für die Wellenfunktionen $\psi_{v'}$ und ψ_v die Darstellungen x, y oder z enthält.

Die Auswahlregeln für die Grundfrequenzen der Normalschwingungen, d. h. für die E 1-Übergänge zwischen den ersten angeregten Einphononenschwingungszuständen ψ_v und dem Grundzustand des Moleküls ψ_0 besagen: Die Darstellungen $\Gamma\psi_v$ müssen gleich den Darstellungen der Koordinaten x, y oder z sein; denn die Funktionen des Grundzustandes gehören immer zur vollkommen symmetrischen Darstellung A, d. h. $\Gamma_{\psi_0} = A$ und $\Gamma_{\psi_v} \times A = \Gamma_{\psi_v}$. Sind die Auswahlregeln für den E 1-Übergang zu einer gewissen Schwingungsfrequenz erfüllt, dann bezeichnet man diese Frequenz als *aktiv im infraroten Spektralbereich*, da sie in den Emissions- und Absorptionsspektren elektromagnetischer Wellen der entsprechenden Frequenz vorhanden sein wird. Bei diesen Schwingungen ändert sich immer das Dipolmoment des Moleküls.

Zur Illustration des Obigen wollen wir die im infraroten Spektralbereich aktiven Schwingungen des Wassermoleküls bestimmen. Wie wir aus § 120 wissen, gehören von den drei Grundfrequenzen der Kernschwingungen im Wassermolekül zwei Frequenzen zur Darstellung A_1 und eine zur Darstellung B_1. Die Charaktere der Darstellungen der Koordinaten x, y und z stimmen mit den Charakteren der Translationen T_x, T_y und T_z überein. Ferner ziehen wir die Tabelle 18 heran und sehen, daß alle diese Frequenzen im infraroten Spektrum aktiv sind, da die Darstellung A_1 mit der Darstellung für z und die Darstellung B_1 mit der Darstellung für x übereinstimmen.

Mit Hilfe der Tabelle 19 erkennen wir, daß alle Grundfrequenzen der Schwingungen in einem XY_3-Molekül mit der Symmetriegruppe C_{3v} im infraroten Spektrum aktiv sind.

Reine Schwingungsspektren der Moleküle treten praktisch nicht auf, da die Kernschwingungen im Molekül gewöhnlich von einer Rotation begleitet sind. Die Überlagerung kleiner Rotationsanregungen über die Schwingungen ergibt die Linien-Banden-Struktur der infraroten Absorptions- und Emissionsspektren.

Wir wollen uns jetzt kurz mit den Elektronenspektren befassen, bei denen gleichzeitig Schwingungs-, Rotations- und Elektronenzustände des Moleküls verändert werden. Die Energie dieser Übergänge wird in der Hauptsache von den Abständen zwischen den Elektronenniveaus bestimmt. Die Änderungen der Schwingungs- und Rotationsquantenzahlen verursacht eine Feinstruktur des Bandensystems.

Die Grundeigenschaften der Struktur und der Intensitätsverteilung in Elektronen-Bandenspektrum wurden auf Grund des *Franck-Condon-Prinzips* [85, 86] aus dem Jahre 1926 erklärt. Das Frank-Condon-Prinzip geht von der Voraussetzung aus, daß sich die Anordnung der Kerne im Molekül wegen der großen Massendifferenz zwischen Kernen und Elektronen während der Zeit eines Elektronenüberganges praktisch nicht ändert. Da sich die Atomkerne für verschiedene Elektronenzustände in verschiedenen Potentialfeldern bewegen, ändert ein Elektronenübergang in einen neuen Zustand gewöhnlich die Gleichgewichtslage der Kerne (und die Frequenzen der Normalschwingungen); das ist die Ursache für die gleichzeitige Anregung der Elektronen- und der Schwingungszustände. Die Art dieser Anregungen wird dadurch bestimmt, wie die Elektronenzustände von der Anordnung der Kerne abhängen. Das einfachste Bild haben wir bei zweiatomigen Molekülen, für die die Energie der Elektronen in adiabatischer Näherung nur von einer Koordinate abhängt (vom Abstand zwischen den Kernen). In Abb. 25 ist

eine mögliche Abhängigkeit der Energie eines zweiatomigen Moleküls von dem Abstand zwischen den Kernen für zwei Elektronenzustände dargestellt.

Der Fall *a)* zeigt zwei Elektronenzustände, für die die Funktionen $\varepsilon_0(R)$ und $\varepsilon_1(R)$ bei fast denselben Werten für den Gleichgewichtsabstand ihre Minima haben, d. h. $R_0 \approx R_1$. In den Fällen *b)* und *c)* ist $R_0 \neq R_1$. Die horizontalen Geraden in Abb. 25 geben (nicht maßstabsgerecht) die Schwingungsenergien des Moleküls in den beiden Elektronenzuständen an. Zunächst soll das Molekül den Elektronenzustand $|0\rangle$ haben, und die Kerne sollen nur die Nullpunktsschwingungen um die Gleichgewichtslage R_0 ausführen. Bis auf die Energie der Nullpunktsschwingungen ist dann die Energie des Moleküls $\varepsilon_0(R_0)$. Wird jetzt Licht

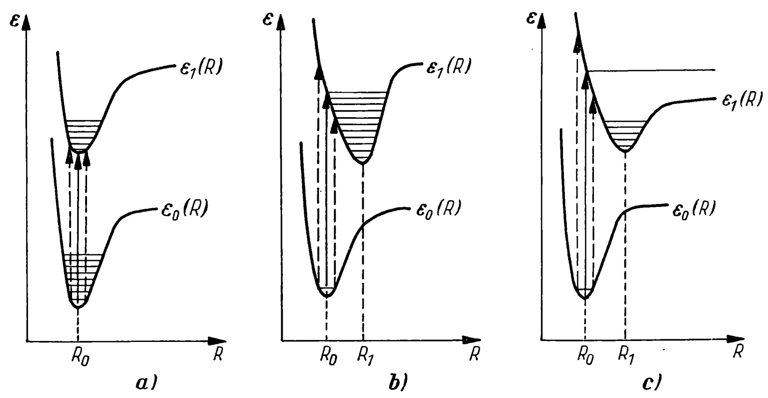


Abb. 25. Mögliche Abhängigkeit der Energie der Zweielektronen-Zustände zweiatomiger Moleküle vom Abstand zwischen den Kernen

absorbiert, so gehen die Elektronen in den Zustand $|1\rangle$ über. Während dieses Übergangs wird sich der Abstand zwischen den Kernen praktisch nicht ändern, und das Molekül gelangt in den Zustand mit der Energie $\varepsilon_1(R_0)$. Die entsprechende Energiedifferenz ist $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1(R_0) - \varepsilon_0(R_0)$. Diese Energie ist in Abb. 25 mit ausgezogenen Pfeilen eingezeichnet. Beim Übergang im Fall *a)* führen die Kerne im Molekül im Anfangs- und im Endzustand die Nullpunktsschwingungen aus. Dieser Übergang ist ein *reiner Elektronenübergang*: $\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_e$. Im Falle *b)* gelangt das Molekül durch den Übergang in den Zustand $|1\rangle$ für $R = R_0$; R ist nicht der Gleichgewichtsabstand R_1. Die Kerne werden also in diesem Zustand mit der Energie $n\hbar\omega$ um die Gleichgewichtslage schwingen. n ist die Quantenzahl, die die Nummer (Zahl der Phononen) des angeregten Schwingungszustandes angibt. In diesem Falle haben wir für die Energie des Übergangs die Formel $\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_e + n\hbar\omega$ mit $\Delta\varepsilon_e = \varepsilon_1(R_1) - \varepsilon_0(R_0)$.

Im Fall *c)* erfolgt der Übergang in einen Zustand des kontinuierlichen Spektrums. Bei einem Übergang in diesen Zustand können sich die Kerne beliebig weit voneinander entfernen; es liegt eine photochemische Dissoziation des Moleküls vor.

Wegen der Nullpunktsschwingungen der Kerne im Anfangszustand ist der Wert $R = R_0$ nur der wahrscheinlichste Wert. Neben den Übergängen zu den ausgezogenen Pfeilen in Abb. 25 sind daher auch die weniger wahrscheinlichen

gestrichelten Übergänge möglich, bei denen andere Schwingungszustände entstehen. Es ist also nicht nur ein Übergang möglich, sondern eine ganze Serie von Übergängen mit verschieden angeregten Molekülschwingungen. So entsteht eine Elektronen-Schwingungs-Bande, die durch die Existenz verschiedener Rotationszustände noch komplizierter wird. Im Falle Abb. 25c, bei dem der Übergang im kontinuierlichen Spektrum endet, ist die Bande der angeregten Zustände kontinuierlich.

Um ein quantitatives Bild von der Intensitätsverteilung der E1-Übergänge im Elektronenspektrum zu gewinnen, hat man die Matrixelemente

$$\langle 2v'|\mathfrak{r}|1v\rangle = \int \varphi_2^*(rR)\Phi_{v'}^*(R)\mathfrak{r}\varphi_1(rR)\Phi_v(R)\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}R$$

zu berechnen. Das sind die Matrixelemente für einen elektrischen Dipolübergang mit den Wellenfunktionen der adiabatischen Näherung, die Produkte aus den Elektronen-Wellenfunktionen $\varphi(r, R)$ (hier gehen die Koordinaten der Kerne R nur als Parameter ein) und den Wellenfunktionen $\Phi(R)$ für die Kerne sind.

Das Matrixelement

$$M_{21}(R) = \int \varphi_2^*(r, R)\,\mathfrak{r}\varphi_1(r, R)\,\mathrm{d}r$$

ist eine langsam veränderliche Funktion von R, da die Elektronen-Wellenfunktionen für kleine Verschiebungen aus der Gleichgewichtslage nur schwach von R abhängen. Daher kann man M_{21} in eine Reihe entwickeln:

$$M_{21}(R) = M_{21}(R_0) + \left(\frac{\partial M_{21}}{\partial R}\right)_{R=R_0}(R - R_0) + \dots .$$

Diesen Ausdruck setzen wir in $\langle 2v'|\mathfrak{r}|1v\rangle$ ein und bekommen

$$\langle 2v'|\mathfrak{r}|1v\rangle \approx M_{21}(R_0)\int \Phi_{v'}^*(R)\,\Phi_v(R)\,\mathrm{d}R, \tag{123.7}$$

wo v' und v die Quantenzahlen der beiden Schwingungsniveaus des oberen und des unteren Elektronenzustands sind, zwischen denen der Übergang erfolgt. Das Integral

$$\langle v'|v\rangle \equiv \int \Phi_{v'}^*(R)\,\Phi_v(R)\,\mathrm{d}R \tag{123.8}$$

ist das *Überlappungsintegral* für die Wellenfunktionen der Kerne. Das Betragsquadrat dieser Größe

$$w_{v'v} = |\langle v'|v\rangle|^2 \tag{123.9}$$

gibt die relative Intensität eines Übergangs zwischen den Zuständen v' und v an, d. h., $w_{v'v}$ gibt die Intensitätsverteilung in der Bande zu dem Elektronenübergang $1 \to 2$ an. Dabei ist $\Sigma w_{v'v} = 1$; die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit von einem Schwingungsniveau des Anfangszustandes in alle Schwingungsniveaus des Endniveaus hängt nur von der Wahrscheinlichkeit des Elektronenübergangs ab, die zu $|M_{21}(R_0)|^2$ proportional ist.

Das Überlappungsintegral der Wellenfunktionen (123.8) ist nur dann von Null verschieden, wenn die Funktionen $\Phi_{v'}$ und Φ_v dieselbe Symmetrie haben (zu derselben irreduziblen Darstellung der Gruppe gehören). Falls Φ_v zum Grundzustand des Moleküls gehört ($v = 0$), dann sind für die vollkommen symmetrischen Kernschwingungen im oberen Elektronenzustand die Werte $v' = 0, 1, 2, \dots$ möglich.

Für Schwingungen, die bei gewissen Symmetrieelementen der Gruppe antisymmetrisch sind, sind nur die geraden Werte $v' = 0, 2, 4, \ldots$ möglich.

Die Zahlenwerte des Überlappungsintegrals (123.8) hängen von der Art der Potentialkurven für die Kerne in den beiden Elektronenzuständen ab. Für einige Werte von v und v' hat HUTCHISSON [87] die Überlappungsintegrale berechnet, indem er die realen Potentialkurven durch Parabeln $\frac{\mu\omega_i^2}{2}(R - R_i)^2$ mit verschiedenen Frequenzen ω_i und Gleichgewichtslagen R_i in den beiden Elektronenzuständen ersetzt hat. Später stellte MANNEBACK [88] Rekursionsformeln auf, die die Überlappungsintegrale für verschiedene v- und v'-Werte miteinander verknüpfen. In einer Reihe von Arbeiten [89] wurden Methoden zur Berechnung der Überlappungsintegrale für realere Potentialkurven entwickelt. Mehr Hinweise auf Arbeiten, in denen die Wahrscheinlichkeit für die Elektronen-Schwingungs-Übergänge in zweiatomigen Molekülen berechnet worden sind, findet man in dem Übersichtsartikel von KOLESNIKOW und LESKOW [90].

Die Berechnung der Intensitätsverteilung in Elektronen-Schwingungs-Banden mehratomiger Moleküle ist noch bedeutend schwieriger, weil die potentiellen Energien der Kerne in mehratomigen Molekülen Funktionen mehrerer Veränderlicher sind.

Außer den diskreten Absorptions- und Emissionsspektren der Moleküle beobachtet man auch kontinuierliche Molekülspektren. Diese Spektren entstehen bei Übergängen zwischen zwei Zuständen, von denen wenigstens einer einen kontinuierlichen Satz von Energiewerten hat. Bei Molekülen können diese Spektren der Ionisation des Moleküls (Abreißen eines Elektrons) oder der Dissoziation des Moleküls entsprechen (Zerfall des Moleküls in einzelne Bestandteile). Die kontinuierlichen Spektren schließen sich an die Serien der Schwingungsniveaus eines jeden Elektronenzustandes an. Sie treten auch dann auf, wenn der Elektronenzustand überhaupt keine diskreten Schwingungsniveaus hat (zum Beispiel wie der Zustand $^3\Sigma_g$ für das Wasserstoffmolekül). Außer den Übergängen direkt in einen kontinuierlichen Zustand (unter Ionisation oder Dissoziation des Moleküls) gibt es auch kontinuierliche, diffuse Banden in den Molekülspektren, die einer *Prädissoziation* entsprechen. Die Prädissoziation wird durch die Verschmierung der Rotations-Schwingungs-Banden in den Elektronen-Absorptionsspektren molekularer Gase beobachtet. Die Linienverbreiterung, die eine Linie häufig völlig zerfließen läßt, hängt mit der geringen Lebensdauer des angeregten Moleküls zusammen. Die theoretische Erklärung der Prädissoziation stammt von BONHOEFFER, Herzberg und Kronig. Dieser Erklärung liegt die Vorstellung spontaner, strahlungsloser Übergänge des Moleküls aus dem diskreten Zustand in einen Zustand mit derselben Energie, aber einem abstoßenden Potential zugrunde. Wegen dieser spontanen Übergänge kann man die adiabatische Näherung nicht streng verwenden, nach der man die Wellenfunktion des Moleküls als Produkt der Elektronenfunktion mit einer Funktion für die Kerne schreiben kann. Der in den Gleichungen (116.6) (beim Übergang zur adiabatischen Näherung) weggelassene Operator Λ_{mn} (116.7) erzeugt die spontanen Übergänge zwischen verschiedenen Elektronen-Schwingungs-Zuständen gleicher Energie. Prädissoziation wird dann beobachtet, wenn Übergänge in Zustände des kontinuierlichen Spektrums möglich sind. Eine ausführlichere Beschreibung der Prädissoziation eines Moleküls findet man in dem Buch von HERZBERG [86].

§ 124. Van-der-Waals-Kräfte

Die in § 118 behandelten kovalenten (homöopolaren) chemischen Anziehungs- und Abstoßungskräfte stammten von der Elektronenkorrelation (Austauscheffekt) in dem Raumgebiet, wo sich die Wellenfunktionen der Elektronen der wechselwirkenden Atome überlappen. Diese Kräfte nehmen mit zunehmendem Abstand zwischen den Atomen exponentiell ab und haben eine relativ geringe Reichweite (einige 10^{-8} cm).

Die experimentelle Erfahrung lehrt aber, daß zwischen neutralen Atomen und Molekülen schwache Anziehungskräfte wirken, deren potentielle Energie nach dem Gesetz

$$V(R) = -\frac{A}{R^6} \tag{124.1}$$

vom Abstand R zwischen den Atomen abhängt; A ist eine positive Konstante. Die von (124.1) hervorgerufenen Kräfte nehmen mit dem Abstand langsamer ab als die chemischen Kräfte, daher sind sie in größeren Entfernungen wichtiger. Diese relativ weit reichenden Anziehungskräfte sind für die Eigenschaften der Gase wesentlich (van-der-Waalssche Zustandsgleichung), deshalb bezeichnet man sie als *van-der-Waals-Kräfte*. Die van-der-Waals-Kräfte sind auch zur Erklärung der Eigenschaften einiger Flüssigkeiten und Festkörper notwendig (zum Beispiel des festen Wasserstoffs).

Die Quantentheorie der van-der-Waals-Kräfte wurde 1930 von London und Eisenschitz geschaffen [91]. Wir wollen uns mit den Grundideen bei der Berechnung der van-der-Waals-Kräfte vertraut machen. Wir werden uns für die Wechselwirkungen zwischen neutralen Atomen (oder Molekülen) in Entfernungen interessieren, wo sich die Wellenfunktionen der Elektronen nicht überlappen. Die Austauscheffekte können dabei vernachlässigt werden, d. h., man braucht die Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen des Systems wegen der Identität der Elektronen nicht zu beachten. Der Einfachheit halber behandeln wir die Wechselwirkung zweier Atome a und b, jedes Atom soll nur ein Elektron haben. Die Verallgemeinerung auf Vielelektronensysteme ist nicht schwer.

Der Hamilton-Operator des ganzen Systems ist in adiabatischer Näherung

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_a(\mathfrak{r}_1) + \boldsymbol{H}_b(\mathfrak{r}_2) + \boldsymbol{W}(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, R), \tag{124.2}$$

$\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_2$ sind die Ortsvektoren der Elektronen vom Mittelpunkt des entsprechenden Atoms aus, R ist der Abstand zwischen den Mittelpunkten der Atome. Für $r_1, r_2 \ll R$ ist die Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen die Wechselwirkung zwischen zwei elektrischen Dipolen, die jeweils aus Elektron und Kern bestehen; der zugehörige Operator ist

$$\boldsymbol{W} = \frac{e^2}{R^3}\left\{\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2 - \frac{3(\mathfrak{r}_1\mathfrak{R})(\mathfrak{r}_2\mathfrak{R})}{R^2}\right\}. \tag{124.3}$$

Für Atome mit mehreren Elektronen hat man im Ausdruck (124.3)

$$\mathfrak{r}_1 \to \sum_{i=1}^{N_a} \mathfrak{r}_{1i}, \quad \mathfrak{r}_2 \to \sum_{i=1}^{N_b} \mathfrak{r}_{2i}$$

zu ersetzen, wenn N_a und N_b die Zahl der Elektronen im Atom a bzw. b sind.

Die z-Achse legen wir in die Verbindungslinie der Atome und erhalten aus (124.3)

$$\boldsymbol{W} = \frac{e^2}{R^3}(x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2) \equiv \frac{e^2}{R^3}\boldsymbol{w}. \qquad (124.4)$$

$E_{n_1n_2}$ seien die Eigenwerte und $|n_1n_2\rangle$ die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}_a(r_1) + \boldsymbol{H}_b(r_2)$ ohne die Wechselwirkung:

$$\{\boldsymbol{H}_a(\mathfrak{r}_1) + \boldsymbol{H}_b(\mathfrak{r}_2) - E_{n_1n_2}\}\,|n_1n_2\rangle = 0.$$

Ferner bezeichnen wir mit $|00\rangle$ die Wellenfunktion des Zustands mit den beiden nicht wechselwirkenden Atomen im Grundzustand. Für neutrale Atome ohne permanente Dipolmomente ist die Korrektur zur Energie in der ersten Ordnung der Störungstheorie gleich Null, weil

$$\langle 00|\boldsymbol{w}|00\rangle = 0 \qquad (124.5)$$

ist. In zweiter Ordnung der Störungstheorie (s. § 47) wird die Korrektur zur Energie durch den Ausdruck

$$\Delta E(R) = \frac{e^4}{R^6}\sum_{n_1n_2}\frac{|\langle 00|\boldsymbol{w}|n_1n_2\rangle|^2}{E_{00} - E_{n_1n_2}} \qquad (124.6)$$

gegeben.

Alle Summanden in (124.6) sind negativ, da $E_{00} < E_{n_1n_2}$ ist. In adiabatischer Näherung ist die Energie der Elektronen als Funktion der Koordinaten der Kerne die potentielle Energie der Kerne. (124.6) stimmt daher für

$$A = -e^4\sum_{n_1n_2}\frac{|\langle 00|\boldsymbol{w}|n_1n_2\rangle|^2}{E_{00} - E_{n_1n_2}} > 0 \qquad (124.7)$$

mit (124.1) überein.

Wir wollen A für die Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome im Grundzustand (1s-Zustand) abschätzen. Nach § 38 ist die Energie des Elektrons im Wasserstoffatom $-\frac{e^2}{2a_0n^2}$, wenn a_0 die atomare Längeneinheit ist. Der Nenner in (124.7) liegt zwischen $-\frac{3e^2}{4a_0}$ und $-\frac{e^2}{a_0}$; genähert kann man ihn konstant und gleich $-e^2/a_0$ setzen. Weiter verwenden wir

$$\sum_{n_1n_2}|\langle 00|\boldsymbol{w}|n_1n_2\rangle|^2 = \langle 00|\boldsymbol{w}^2|00\rangle$$

und bekommen

$$A = a_0e^2\langle 00|\boldsymbol{w}^2|00\rangle. \qquad (124.8)$$

Im Grundzustand (1s-Zustand) ist das Wasserstoffatom kugelsymmetrisch, also gilt $\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} = \frac{1}{3}\overline{r^2} = a_0^2$ und somit

$$\langle 00|\boldsymbol{w}^2|00\rangle = 6a_0^4.$$

Diesen Wert setzen wir in (124.8) und (124.1) ein und finden als potentielle Energie für die Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome

$$V(R) = -\frac{A}{R^6} = -\frac{6e^2a_0^5}{R^6}. \tag{124.9}$$

Durch exakte Summation der Reihe (124.7) erhielten EISENSCHITZ und LONDON [91] den besseren Wert

$$V(R) = -6{,}47\frac{e^2a_0^5}{R^6}.$$

§ 125. Resonanzwechselwirkung zwischen Atomen. Übertragung der Anregungsenergie

Im vorigen Paragraphen haben wir die Wechselwirkungen zwischen relativ weit voneinander entfernten Atomen im Grundzustand besprochen. Wir wollen jetzt die Wechselwirkung zwischen zwei gleichen Atomen (oder Molekülen) behandeln, von denen sich eins im Grundzustand $|0\rangle = \psi_0$ und das andere im angeregten Zustand $|n\rangle = \psi_n$ befinden. Der Hamilton-Operator des Systems ist (124.2). In nullter Näherung gehören zu einem stationären Zustand des Systems die beiden Wellenfunktionen

$$\left.\begin{aligned} \Psi_1 &= 2^{-\frac{1}{2}}\{\psi_n(1)\,\psi_0(2) + \psi_0(1)\,\psi_n(2)\},\\ \Psi_2 &= 2^{-\frac{1}{2}}\{\psi_n(1)\,\psi_0(2) - \psi_0(1)\,\psi_n(2)\}. \end{aligned}\right\} \tag{125.1}$$

Die Indizes 1 und 2 bedeuten die Orte der Elektronen der Atome a und b.

Die Korrektur zur Energie des Systems ist schon in der ersten Ordnung der Störungstheorie für jeden dieser Zustände von Null verschieden

$$\Delta E_1(R) = \frac{e^2}{R^3}\langle\Psi_1|\boldsymbol{w}|\Psi_1\rangle, \quad \Delta E_2(R) = \frac{e^2}{R^3}\langle\Psi_2|\boldsymbol{w}|\Psi_2\rangle. \tag{125.2}$$

In (125.2) verwenden wir (125.1) und (124.4) und bekommen

$$\Delta E_1(R) = -\Delta E_2(R) = \frac{e^2}{R^3}|\langle n|\boldsymbol{r}|0\rangle|^2\Phi(1,2), \tag{125.3}$$

wobei

$$\Phi(1,2) \equiv \{\cos\theta_1^x\cos\theta_2^x + \cos\theta_1^y\cos\theta_2^y - 2\cos\theta_1^z\cos\theta_2^z\} \tag{125.4}$$

ein geometrischer Faktor ist, der von der Orientierung der Dipolübergänge in beiden Atomen (Molekülen) abhängig ist. Dabei sind θ_1^x, θ_1^y, θ_1^z die Winkel zwischen x-, y- und z-Achse und dem Dipolübergang im ersten Atom und θ_2^x, θ_2^y, θ_2^z die entsprechenden Größen für das andere Atom.

Das Quadrat des Matrixelementes für den Dipolübergang $|\langle n|\mathfrak{r}|\,0\rangle|^2$ kann man (s. § 81) durch die Oszillatorstärke f_{n0} des betreffenden Übergangs und die Kreis-

frequenz des Übergangs $\omega = \frac{E_n^0 - E_0^0}{\hbar}$ ausdrücken:

$$|\langle n|\boldsymbol{r}|0\rangle|^2 = \frac{\hbar f_{n0}}{2\mu\omega},$$

μ ist die Masse des Elektrons. Damit bekommen wir

$$\Delta E_1(R) = -\Delta E_2(R) = \frac{e^2\hbar f_{n0}\Phi(1, 2)}{2\mu\omega R^3}. \tag{125.5}$$

Nach (125.5) ist die Wechselwirkungsenergie der Atome in den beiden stationären Zuständen (125.1) umgekehrt proportional zu R^3 und nicht zu R^6 wie bei den van-der-Waals-Kräften. Die Wechselwirkungen mit der potentiellen Energie (125.5) bezeichnet man als *Resonanzwechselwirkungen.*

Im stationären Zustand Ψ_1 ist die Energie des Systems

$$E_1 = E_n^0 + E_0^0 + \frac{e^2\hbar f_{n0}\Phi(1, 2)}{2\mu\omega R^3}. \tag{125.6}$$

Die zeitabhängige Wellenfunktion dieses Zustands ist

$$\Psi_1 = 2^{-\frac{1}{2}}\{\psi_n(1)\,\psi_0(2) + \psi_0(1)\,\psi_n(2)\}\,e^{-\frac{iE_1t}{\hbar}}. \tag{125.7}$$

Die Energie des anderen stationären Zustands ist

$$E_2 = E_n^0 + E_0^0 - \frac{e^2\hbar f_{n0}\Phi(1, 2)}{2\mu\omega R^3} \tag{125.8}$$

und die Wellenfunktion

$$\Psi_2 = 2^{-\frac{1}{2}}\{\psi_n(1)\,\psi_0(2) - \psi_0(1)\,\psi_n(2)\}\,e^{-\frac{iE_2t}{\hbar}}. \tag{125.9}$$

In den beiden Zuständen (125.7) und (125.9) ist die Anregungsenergie in jedem Zeitpunkt mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf beide Atome verteilt; ein einzelnes Atom hat in diesen Zuständen keine bestimmte Energie.

Wir wollen eine Überlagerung der Zustände Ψ_1 und Ψ_2 betrachten, d. h. die Wellenfunktion

$$\chi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1 + \Psi_2).$$

Unter Verwendung von (125.6)—(125.9) finden wir

$$\chi = \{\psi_n(1)\,\psi_0(2)\cos\nu t + i\psi_0(1)\,\psi_n(2)\sin\nu t\}\,e^{-i\frac{E_n^0 + E_0^0}{\hbar}t} \tag{125.10}$$

mit

$$\nu = \frac{e^2 f_{n0}\Phi(1, 2)}{2\mu\omega R^3}. \tag{125.11}$$

Die Wellenfunktion $\chi(0) = \psi_n(1)\, \psi_0(2)$ beschreibt zur Zeit $t = 0$ den Zustand, in dem das erste Atom angeregt und das zweite im Grundzustand ist. Aber nach der Zeit

$$\tau = \frac{\pi}{2\nu} = \frac{\pi\mu\omega R^3}{e^2 f_{n0} \Phi(1, 2)} \tag{125.12}$$

wird aus dieser Funktion

$$\chi(\tau) = \mathrm{i}\psi_0(1)\, \psi_n(2) \exp\left\{-\mathrm{i}(E_n^0 + E_0^0)\frac{\tau}{\hbar}\right\}.$$

In diesem Zustand ist das zweite Atom angeregt. τ ist also charakteristisch für die Zeit, in der die *Anregungen zwischen den Atomen ausgetauscht* werden.

Falls sich ein System aus zwei gleichen Atomen zu einer gewissen Zeit in einem (nichtstationären) Zustand befindet, in dem ein Atom angeregt ist, dann wird diese Anregung infolge der Resonanzwechselwirkung nach der Zeit τ (125.12) auf das andere Atom übertragen. Je näher die Atome beieinander sind, desto schneller wird die Anregungsenergie von einem Atom auf das andere übergehen. Die Übertragung der Anregungsenergie von einem Atom auf ein anderes (von einem System auf ein anderes, gleichartiges) spielt bei manchen physikalischen und biologischen Vorgängen eine wesentliche Rolle.

XIII. GRUNDLAGEN DER QUANTENTHEORIE DES FESTKÖRPERS

§ 126. Ein Elektron im periodischen Potential

In diesem Kapitel behandeln wir die Grundlagen der Quantentheorie des Festkörpers. Nach dem allgemeinen Vorgehen der adiabatischen Näherung ist unsere erste Aufgabe, die Energien der Elektronen im Festkörper bei fixierter räumlicher Anordnung der Atomkerne zu berechnen. Wir werden voraussetzen, daß die Atomkerne ihre Ruhelagen einnehmen, d. h., wir vernachlässigen die kleinen Schwingungen der Kerne um die Ruhelagen.

Eine sehr charakteristische Eigenschaft der Festkörper ist ihre Kristallstruktur. Unter Kristallstruktur versteht man eine Anordnung der Atomkerne im Festkörper, die durch wiederholtes Ansetzen einer Elementarzelle aus einem oder mehreren Atomen erzeugt werden kann. Der Vektor von einem Punkt einer Elementarzelle zum entsprechenden Punkt in einer anderen Elementarzelle heißt *Gittervektor*. Jeder Gittervektor $\mathfrak{n}$ kann folgendermaßen dargestellt werden:

$$\mathfrak{n} = n_1\mathfrak{a}_1 + n_2\mathfrak{a}_2 + n_3\mathfrak{a}_3, \tag{126.1}$$

wobei $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$ und $\mathfrak{a}_3$ drei nicht in einer Ebene liegende Basisvektoren und n_1, n_2 und n_3 ganze Zahlen sind.

In adiabatischer Näherung kann man annehmen, daß die periodische Struktur eines Festkörpers von der Anordnung der Atomkerne in den entsprechenden fixierten Raumpunkten stammt. Die Elektronen des Festkörpers bewegen sich im elektrischen Feld der Atomkerne und wechselwirken miteinander. Nach der Methode des self-consistent field (s. § 90) kann man das Vielelektronen-Problem auf ein Einelektronen-Problem zurückführen. Das eine Elektron bewegt sich nach dieser Methode in einem effektiven Potential, das von den Atomkernen und allen anderen Elektronen erzeugt wird. Diese Näherung heißt *Hartree-Fock-Näherung*. Wegen der periodischen Struktur des Festkörpers besitzt der Operator für die potentielle Energie des Elektrons die Translationssymmetrie des Gitters:

$$V(\mathfrak{r} + \mathfrak{n}) = V(\mathfrak{r}). \tag{126.2}$$

Um die mit den Oberflächen eines Kristalls zusammenhängenden Schwierigkeiten zu vermeiden, betrachtet man gewöhnlich unendlich große Kristalle.

Der Hamilton-Operator für ein Elektron in einem Festkörper ist

$$\boldsymbol{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathfrak{r}), \tag{126.3}$$

und $V(\mathfrak{r})$ erfüllt die Gleichung (126.2). Auf Grund der Translationssymmetrie der potentiellen Energie $V(\mathfrak{r})$ kann man die Elektronenzustände in einem Festkörper

klassifizieren. Dazu führen wir den Operator $\boldsymbol{T}_{\mathfrak{n}}$ für die Translation um einen Gittervektor ein:

$$\boldsymbol{T}_{\mathfrak{n}}\,\psi(\mathfrak{r}) = \psi(\mathfrak{r} + \mathfrak{n}). \tag{126.4}$$

Die verschiedenen Translationsoperatoren sind miteinander vertauschbar, weil

$$\boldsymbol{T}_{\mathfrak{n}}\boldsymbol{T}_{\mathfrak{n}'}\psi(\mathfrak{r}) = \psi(\mathfrak{r} + \mathfrak{n} + \mathfrak{n}') = \boldsymbol{T}_{\mathfrak{n}'}\boldsymbol{T}_{\mathfrak{n}}\psi(\mathfrak{r})$$

ist. Wie man sich auch leicht überzeugt, kommutiert der Translationsoperator mit dem Hamilton-Operator (126.3)

$$\boldsymbol{T}_{\mathfrak{n}}\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}\boldsymbol{T}_{\mathfrak{n}}.$$

Der Hamilton-Operator ist also bei einer Translation um einen beliebigen Gittervektor $\mathfrak{n}$ invariant. Die Translationsoperatoren $\boldsymbol{T}_{\mathfrak{n}}$ und der Hamilton-Operator $\boldsymbol{H}$ können also gemeinsame Eigenfunktionen $\psi(\mathfrak{r})$ haben; die Funktionen $\psi(\mathfrak{r})$ müssen gleichzeitig die beiden Gleichungen

$$(\boldsymbol{H} - E)\,\psi = 0 \tag{126.5}$$

und

$$(\boldsymbol{T}_{\mathfrak{n}} - t_{\mathfrak{n}})\,\psi = 0 \tag{126.6}$$

erfüllen, wenn ψ eine Eigenfunktion ist. Wegen (126.4) wird aus der Gleichung (126.6)

$$\psi(\mathfrak{r} + \mathfrak{n}) = t_{\mathfrak{n}}\,\psi(\mathfrak{r}). \tag{126.7}$$

Da die Normierung der Funktion $\psi(\mathfrak{r})$ erhalten bleiben muß, müssen die Operatoren $\boldsymbol{T}_{\mathfrak{n}}$ unitär sein; die Eigenwerte $t_{\mathfrak{n}}$ haben daher den Betrag 1. Man kann somit die Eigenwerte des Translationsoperators in der Form

$$t_{\mathfrak{n}} = \exp\,(\mathrm{i}\mathfrak{k}\mathfrak{n}) \tag{126.8}$$

schreiben mit einem gewissen Vektor $\mathfrak{k}$. Der Translationsoperator $\boldsymbol{T}_{\mathfrak{n}}$ ist nicht hermitesch, daher sind die Eigenwerte komplex. Der Vektor $\mathfrak{k}$ in (126.8) ist bis auf die Transformation

$$\mathfrak{k} \to \mathfrak{k}' = \mathfrak{k} + \mathfrak{g}, \qquad \mathfrak{g} = 2\pi\vec{\tau} \tag{126.9}$$

bestimmt. Hier ist $\vec{\tau}$ ein Vektor des reziproken Gitters. Er wird vermöge

$$\vec{\tau} = \sum_{i=1}^{3} m_i \mathfrak{b}_i \tag{126.10}$$

durch die ganzen Zahlen m_i und die Basisvektoren des reziproken Gitters $\mathfrak{b}_i$ (s. § 114) dargestellt. Die letzteren werden durch die Beziehungen

$$\mathfrak{a}_i\mathfrak{b}_j = \delta_{ij} \tag{126.11}$$

definiert, wenn $\mathfrak{a}_i$ die Basisvektoren des Gitters sind. Unter Verwendung von (126.10) und (126.11) erkennt man leicht die Äquivalenz der Vektoren $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{k} + \mathfrak{g}$:

$$t_{\mathfrak{n}} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathfrak{k}\mathfrak{n}} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathfrak{k}+\mathfrak{g})\mathfrak{n}}.$$

Da die Vektoren $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{k} + \mathfrak{g}$ äquivalent sind, braucht man $\mathfrak{k}$ nur in der ersten Zelle des reziproken Gitters zu betrachten, nachdem man deren lineare Abmessungen

mit 2π multipliziert hat. Diese Zelle ist die *erste Brillouinsche Zone*. Für ein einfaches kubisches Gitter mit der Gitterkonstanten a ist die erste Brillouinsche Zone selbst ein Würfel mit der Kantenlänge $2\pi/a$. In Abb. 26 sind die ersten drei Brillouinschen Zonen für ein zweidimensionales quadratisches Gitter mit der Konstanten a dargestellt.

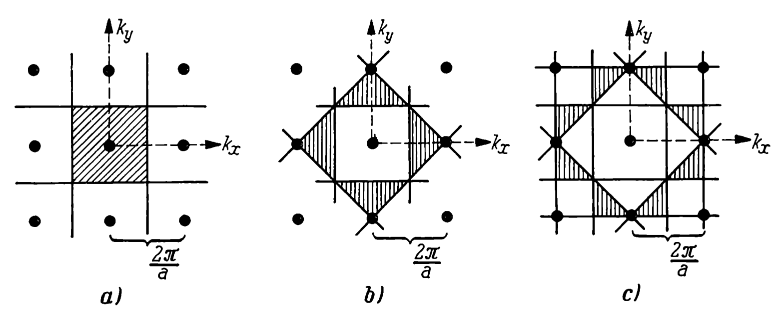


Abb. 26. Brillouinsche Zonen für ein quadratisches Flächengitter mit der Gitterkonstanten a. In den Abbildungen *a)*, *b)* und *c)* sind die erste, die zweite bzw. die dritte Zone schraffiert

Im allgemeinen Falle ist die erste Brillouinsche Zone ein Polyeder im Vektorraum des reziproken Gitters (multipliziert mit 2π), das folgendermaßen konstruiert wird: Von einem Punkt des reziproken Gitters zieht man Geraden zu allen nächsten Gitterpunkten; im Halbierungspunkt dieser Strecken konstruiert man Ebenen, deren Normalen in die gezogenen Geraden fallen. Die erste Brillouinsche Zone ist das Polyeder, das von diesen Ebenen begrenzt wird und den Ursprung enthält.

Die Wellenfunktionen der Elektronen in einem Kristall können entsprechend der Gleichung

$$T_{\mathfrak{n}}\psi_{\mathfrak{k}\lambda}(\mathfrak{r}) = \psi_{\mathfrak{k}\lambda}(\mathfrak{r}+\mathfrak{n}) = e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{n}}\psi_{\mathfrak{k}\lambda}(\mathfrak{r}) \tag{126.12}$$

durch die Wellenzahlvektoren $\mathfrak{k}$ (in der ersten Brillouinschen Zone) gekennzeichnet werden; λ gibt die anderen Quantenzahlen des Elektrons an.

Der Vektor $\hbar\mathfrak{k}$, der in der Beziehung (126.12) die Wellenfunktion des Elektrons im Kristall bestimmt, wird als *Quasiimpuls des Elektrons* bezeichnet, da dieser Vektor in gewisser Beziehung dem Impulsvektor eines freien Teilchens analog ist. Man muß aber daran denken, daß diese Analogie bei weitem nicht vollständig ist. Der Quasiimpuls $\hbar\mathfrak{k}$ ist nicht eindeutig, da die Vektoren $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{k}+\mathfrak{g}$ äquivalent sind. Ferner ist die Eigenfunktion $\psi_{\mathfrak{k}\lambda}$ keine Eigenfunktion des Impulsoperators $-i\hbar\nabla$.

Für einen unendlich großen Kristall nimmt $\mathfrak{k}$ alle (kontinuierlich verteilten) Werte in der ersten Brillouinschen Zone im $\mathfrak{k}$-Raum an. Stellt man Periodizitätsbedingungen in einem großen Volumen mit den Abmessungen L_1, L_2, L_3, so nimmt $\mathfrak{k}$ die diskreten Werte

$$k_i = \sum_i \frac{2\pi}{L_i}\nu_i, \qquad i = 1, 2, 3,$$

mit $L_i = a_i N_i$ an; die ν_i sind ganze Zahlen in dem Intervall $-N_i/2 \leqq \nu_i \leqq N_i/2$. In diesem Falle ist die Zahl der möglichen $\mathfrak{k}$-Werte $N = N_1 N_2 N_3$, d. h. gleich der

Zahl der Elementarzellen im Kristall mit dem Volumen $L_1 L_2 L_3$. Die Dichte der erlaubten $\mathfrak{k}$-Werte ist $\frac{L_1 L_2 L_3}{(2\pi)^3}$.

Die Funktionen $\psi_{\mathfrak{k}\lambda}$ zum Quasiimpuls $\hbar\mathfrak{k}$ kann man nach Bloch in der Form

$$\psi_{\mathfrak{k}\lambda}(\mathfrak{r}) = e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} u_{\mathfrak{k}\lambda}(\mathfrak{r}) \tag{126.13}$$

darstellen. Jetzt folgt aus der Bedingung (126.12), daß die Funktionen $u_{\mathfrak{k}\lambda}$ translationsinvariant sein müssen:

$$u_{\mathfrak{k}\lambda}(\mathfrak{r} + \mathfrak{n}) = u_{\mathfrak{k}\lambda}(\mathfrak{r}). \tag{126.14}$$

Wir setzen (126.13) in die Schrödinger-Gleichung für die stationären Zustände eines Elektrons in einem periodischen Feld

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathfrak{r}) - E_\lambda(\mathfrak{k})\right]\psi_{\mathfrak{k}\lambda}(\mathfrak{r}) = 0$$

ein und erhalten eine Gleichung für die Funktionen $u_{\mathfrak{k}\lambda}$:

$$\left\{\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla + i\mathfrak{k})^2 + E_\lambda(\mathfrak{k}) - V(\mathfrak{r})\right\} u_{\mathfrak{k}\lambda}(\mathfrak{r}) = 0. \tag{126.15}$$

Wegen der Periodizitätsbedingungen (126.14) braucht man die Gleichung (126.15) nur für eine Elementarzelle zu lösen; die Randbedingungen für die Funktion $u_{\mathfrak{k}\lambda}$ an gegenüberliegenden Grenzflächen müssen so beschaffen sein, daß die Funktion in die Nachbarzellen periodisch fortgesetzt werden kann.

Für ein gegebenes $\mathfrak{k}$ hat die Gleichung (126.15) im allgemeinen unendlich viele Lösungen, die sich durch den Index λ für die anderen Quantenzahlen unterscheiden, welche zusammen mit den drei Zahlen $\mathfrak{k}$ den Zustand des Elektrons im Kristall vollständig festlegen. Zu jeder solcher Lösung $u_{\mathfrak{k}\lambda}$ gehört eine bestimmte Energie $E_\lambda(\mathfrak{k})$.

Wir bilden zu (126.15) die konjugiert komplexe Gleichung

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla - i\mathfrak{k})^2 + E_\lambda(\mathfrak{k}) - V(\mathfrak{r})\right] u^*_{\mathfrak{k}\lambda}(\mathfrak{r}) = 0$$

und sehen, daß sie mit der Gleichung

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla - i\mathfrak{k})^2 + E_\lambda(-\mathfrak{k}) - V(\mathfrak{r})\right] u_{-\mathfrak{k},\lambda}(\mathfrak{r}) = 0$$

übereinstimmt, die sich aus (126.15) ergibt, wenn man $\mathfrak{k}$ durch $-\mathfrak{k}$ ersetzt.

Für alle Kristalle mit einem Symmetriezentrum ist die Energie $E_\lambda(\mathfrak{k})$ eine gerade Funktion von $\mathfrak{k}$

$$E_\lambda(\mathfrak{k}) = E_\lambda(-\mathfrak{k}). \tag{126.16}$$

Bei Gültigkeit von (126.16) folgen aus den beiden obigen Gleichungen die Beziehungen

$$u_{-\mathfrak{k},\lambda}(\mathfrak{r}) = u^*_{\mathfrak{k},\lambda}(\mathfrak{r}). \tag{126.16a}$$

Die Funktionen $u_{\mathfrak{k}\lambda}$ zu verschiedenen λ und mit gleichem $\mathfrak{k}$ sind zueinander orthogonal. Man normiert diese Funktionen zweckmäßig nach der Vorschrift

$$\frac{1}{\Omega}\int_{\Omega} u^*_{\mathfrak{k}\lambda'} u_{\mathfrak{k}\lambda} \mathrm{d}^3\mathfrak{r} = \delta_{\lambda\lambda'}. \tag{126.17}$$

Das Integral in (126.17) ist über das Volumen Ω einer Elementarzelle zu erstrecken. Sind die Funktionen $u_{\mathfrak{k}\lambda}$ nach der Vorschrift (126.17) normiert, dann sind die auf den Grundbereich des Kristalls (mit dem Volumen $\mathcal{V} = N\Omega$) normierten Blochschen Funktionen

$$\psi_{\mathfrak{k}\lambda} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} \mathrm{e}^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} u_{\mathfrak{k}\lambda}(\mathfrak{r}). \tag{126.17a}$$

Wir wollen uns einige sehr einfache Beispiele ansehen, um festzustellen, wie die Energie der Elektronen $E_\lambda(\mathfrak{k})$ vom Quasiimpuls $\hbar\mathfrak{k}$ abhängt.

a) Starke Bindung des Elektrons an das Atom.[1]) Der Einfachheit halber betrachten wir eine eindimensionale Kette aus N gleichen Atomen im Abstand a voneinander. $W(x)$ sei die potentielle Energie des Elektrons im Atom am Koordinatenursprung. Die potentielle Energie des Elektrons im Kristall kann dann in der Form

$$V(x) = \sum_n W(x - na)$$

geschrieben werden. Der Hamilton-Operator ist damit

$$\boldsymbol{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \sum_n W(x - na).$$

$\varphi_\lambda(x - na)$ erfülle die Schrödinger-Gleichung für ein freies Atom

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + W(x - na) - \varepsilon_\lambda\right]\varphi_\lambda(x - na) = 0.$$

Die Wellenfunktion des Elektrons im Kristall kann man dann für ein nicht entartetes Atomniveau ε_λ (in nullter Näherung) in der Gestalt

$$\psi_{k\lambda}(x) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_n \mathrm{e}^{ikan} \varphi_\lambda(x - na)$$

ansetzen.

Um zu vermeiden, daß Randeffekte berücksichtigt werden müssen, fordern wir die Periodizitätsbedingung $\psi(x) = \psi(x + Na)$. k kann dann die diskreten Werte $k = 2\pi\nu/Na$ annehmen, wenn ν ganze Zahlen im Intervall $-N/2 < \nu \leq N/2$ sind. Die Betragsquadrate der Koeffizienten in $\psi_{k\lambda}$ sind gleich gewählt, da es sich um gleiche Atome handelt. Die Energie des Elektrons im Kristall, die dem Atomniveau ε_λ entspricht, wird aus der Beziehung

$$E_\lambda(k) = \frac{\sum\limits_{n,m} H^\lambda_{mn} \exp\{ika(n - m)\}}{\sum\limits_{n,m} \Omega^\lambda_{mn} \exp\{ika(n - m)\}}, \tag{126.18}$$

[1]) Diese Näherung heißt auch „Blochsche Näherung“ (Anm. d. dtsch. Red.).

mit

$$\Omega^\lambda_{mn} = \int \varphi^*_\lambda(x - ma)\, \varphi_\lambda(x - na)\, \mathrm{d}x;$$

$$H^\lambda_{mn} = \int \varphi^*_\lambda(x - ma) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \sum_l W(x - la) \right] \varphi_\lambda(x - na)\, \mathrm{d}x$$

bestimmt. Wenn sich die Wellenfunktionen benachbarter Atome nur wenig überlappen, ist $\Omega^\lambda_{mn} \approx \delta_{mn}$, und von den Matrixelementen H^λ_{mn} sind nur von Null verschieden:

$$H^\lambda_{nn} \approx \varepsilon'_\lambda = \varepsilon_\lambda + \sum_{l \neq n} \int |\varphi_\lambda(x - na)|^2\, W(x - la)\, \mathrm{d}x;$$

$$H^\lambda_{n,n+1} = H^\lambda_{n,n-1} \approx \sum_l \int \varphi^*_\lambda(x)\, W(x - la)\, \varphi_\lambda(x - a)\, \mathrm{d}x \equiv B_\lambda. \quad (126.18\,\mathrm{a})$$

Man kann also (126.18) in der Gestalt

$$E_\lambda(k) = \varepsilon'_\lambda + 2B_\lambda \cos ka \quad (126.19)$$

schreiben.

Die potentielle Energie $W(x - la)$ ist negativ. Wenn die sich überlappenden Teile der Wellenfunktionen φ_λ in (126.18a) das gleiche Vorzeichen haben (zum Beispiel für s-Zustände der inneren Elektronen der Atome), dann ist $B_\lambda < 0$. In diesem Falle liegt ein Energieminimum bei $k = 0$. Für $B_\lambda > 0$ gehört zu $k = 0$ ein Maximum von $E_\lambda(k)$.

In der durchgeführten Näherung wird jedes Atomniveau im Kristall in ein kontinuierliches Energieband der Breite $4|B_\lambda|$ „verschmiert" (oder in ein quasikontinuierliches Band für einen endlichen Kristall, die Zahl der Unterniveaus ist gleich der Zahl der Zellen im Kristall).

Die erhaltenen Ergebnisse kann man ohne sonderliche Mühe auf dreidimensionale Kristalle mit σ gleichen Atomen in einer Elementarzelle verallgemeinern. In diesem Falle ist die Funktion in nullter Näherung

$$\psi_{\mathfrak{k},\lambda}(\mathfrak{r}) = \sum_{\mathfrak{n},j} A_j e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{n}} \varphi_\lambda(\mathfrak{r} - \mathfrak{n} - \vec{\varrho}_j),$$

wobei ϱ_j die Koordinaten des j-ten Atoms in einer Elementarzelle sind. Die Summation über j erfolgt über alle σ Atome in einer Elementarzelle. Die Koeffizienten A_j ergeben sich aus einem System von σ Gleichungen. Die Gesamtzahl der Niveaus in einem Band ist $N\sigma$, wenn N die Anzahl der Elementarzellen im Kristall ist. Falls das Atomniveau λ s-fach entartet ist, hat man die Funktion φ_λ durch eine Linearkombination von entsprechenden s Funktionen zu ersetzen.

Die obige Näherung ist nur für die Elektronen innerer Schalen von Atomen in realen Kristallen gerechtfertigt; der Radius der Schalen muß klein gegenüber dem Abstand zwischen den Atomen sein. In diesem Falle werden aus den Atomniveaus im Kristall Energiebänder, deren Breite gegenüber den Energiedifferenzen zwischen den Atomniveaus klein ist. Die äußeren Elektronenschalen benachbarter Atome in einem Kristall überdecken sich sehr, deshalb kann man diese Elektronenzustände nicht nach der soeben besprochenen Methode der starken Bindung behandeln.

b) Quasifreie Elektronen. Wir wollen einen eindimensionalen Kristall im entgegengesetzten Grenzfall behandeln, in welchem sich die Elektronen beinahe frei

im Kristall bewegen, d. h., das periodische Potential $V(x)$ sei schwach.[1]) Ohne Wechselwirkung wird der Zustand der Elektronen durch ebene Wellen beschrieben:

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}. \tag{126.20}$$

$L = Na$ ist ein großes Periodizitätsintervall (Kristallabmessung). Im Zustand ψ_k ist die Energie eines Elektrons $\varepsilon(k) = \hbar^2 k^2/2m$.

Nach der Störungstheorie sind die Wellenfunktionen und die Energie im Potential $V(x)$

$$\Psi_k = \psi_k + \sum_{k' \neq k} \frac{\langle k'| V(x)|k\rangle}{\varepsilon(k) - \varepsilon(k')} \psi_{k'}, \tag{126.21}$$

$$E(k) = \varepsilon(k) + \frac{1}{L} \int V(x) \, dx + \sum_{k' \neq k} \frac{|\langle k'| V|k\rangle|^2}{\varepsilon(k) - \varepsilon(k')}. \tag{126.22}$$

Man normiert das Potential $V(x)$ zweckmäßig so, daß $\int V(x) \, dx = 0$ wird. Wegen der Periodizität des Potentials $V(x)$ sind alle Matrixelemente $\langle k'|V| k\rangle$ gleich Null, sofern nicht

$$k - k' = g = \frac{2\pi}{a} m, \qquad m = \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{126.23}$$

ist. Wenn gleichzeitig mit (126.23) auch die Bedingung $\varepsilon(k) = \varepsilon(k')$ erfüllt ist, d. h., wenn

$$k^2 = \left(k - \frac{2\pi}{a} m\right)^2, \qquad m = \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{126.24}$$

gilt, sind die Korrekturterme in (126.21) und (126.22) unendlich groß. Unter der Bedingung (126.24) ist also die gewöhnliche Störungstheorie unbrauchbar.

Ist die Bedingung (126.24) erfüllt, so gehören die beiden Zustände ψ_k und ψ_{k-g} zur gleichen Energie, da $\varepsilon(k) = \varepsilon(k - g)$ ist (Entartung). In nullter Näherung muß man daher Linearkombinationen der entarteten Zustände als Wellenfunktionen verwenden:

$$\Psi_k^{(0)} = a\,\psi_k + b\,\psi_{k-g}.$$

In diesem Falle ergibt sich die Energie in erster Näherung durch Einsetzen der Funktion Ψ_k^0 in die Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V - E\right]\Psi_k^0 = 0. \tag{126.25}$$

Wir multiplizieren (126.25) nacheinander mit ψ_k^* und mit ψ_{k-g}^* und integrieren über x. So erhalten wir ein homogenes Gleichungssystem für E und die Koeffizienten a und b:

$$a(\varepsilon - E) + b\,\langle k|V|\,k - g\rangle = 0,$$
$$a\langle k - g|V|k\rangle + b\,(\varepsilon - E) = 0.$$

[1]) Dieses Verfahren nennt man auch „Brillouinsche Näherung“ (Anm. d. dtsch. Red.).

Aus der Lösbarkeitsbedingung dieses Gleichungssystems erhalten wir

$$E_{1,2} = \varepsilon \pm \sqrt{|\langle k|V|k-g\rangle|^2}, \tag{126.26}$$

mit

$$\langle k|V|k-g\rangle = \frac{1}{a}\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} V(x)\exp\left\{-\frac{2\pi i m x}{a}\right\} dx.$$

Die Gleichung (126.24) ist für $k = g/2$ erfüllt. Bei den Werten

$$k = \frac{g}{2} = \frac{\pi}{a} m, \qquad m = \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{126.27}$$

tritt in $E(k)$ ein Sprung um die Größe $2\left|\left\langle\frac{\pi m}{a}|V| - \frac{\pi m}{a}\right\rangle\right|$ auf. Zu den Unstetigkeitspunkten gehören in nullter Näherung die Wellenfunktionen

$$\Psi^0_{1,\frac{g}{2}} = \frac{1}{\sqrt{L}}\left\{\exp\left(\frac{i\pi m x}{a}\right) - \exp\left(-\frac{i\pi m x}{a}\right)\right\},$$

$$\Psi^0_{2,\frac{g}{2}} = \frac{1}{\sqrt{L}}\left\{\exp\left(\frac{i\pi m x}{a}\right) + \exp\left(-\frac{i\pi m x}{a}\right)\right\},$$

die stehende Wellen darstellen.

In Abb. 27 ist $E(k)$ in Abhängigkeit von der Wellenzahl k aufgetragen. Beschränken wir den Variabilitätsbereich des Quasiimpulses k auf das Intervall $-\pi/a \leqq k \leqq \pi/a$, das der ersten Brillouinschen Zone entspricht, dann ergeben sich für $E(k)$ die Kurven im rechten Teil der Abbildung. In diesem Falle ist $E(k)$ eine mehrdeutige Funktion des Quasiimpulses k. Ein Elektron kann sich nur dann in einem periodischen Feld bewegen, wenn seine Energie (für jeden k-Wert) auf den

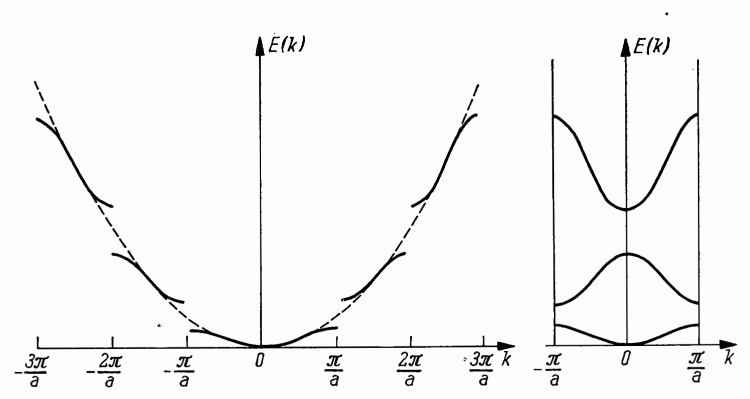


Abb. 27. Energie eines Teilchens in Abhängigkeit vom Quasiimpuls $\hbar k$ für fast freie Elektronen. Die rechte Zeichnung entspricht dem Fall, daß der Quasiimpuls $\hbar k$ auf die erste Brillouinsche Zone beschränkt ist

ausgezogenen Kurven in Abb. 27 liegt. Das Energiespektrum besteht also aus quasikontinuierlichen Energiebändern, zwischen denen verbotene Bänder liegen. Diese Art des Spektrums bezeichnet man als *Bänderstruktur.*

Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich leicht auf den dreidimensionalen Fall verallgemeinern. Für einen dreidimensionalen Kristall ist die Funktion $E(\mathfrak{k})$ für die $\mathfrak{k}$-Werte unstetig, die der Bedingung

$$\mathfrak{k}^2 = (\mathfrak{k} - \mathfrak{g})^2 \quad \text{oder} \quad \mathfrak{k}\mathfrak{g} = \frac{1}{2}\mathfrak{g}^2 \tag{126.28}$$

genügen, wenn $\vec{g}/2\pi$ ein reziproker Gittervektor ist (s. (126.10)). Die Gleichung (126.28) bestimmt eine Ebenenschar. Die einzelnen Ebenen halbieren die Verbindungslinien der Gitterpunkte mit dem Ursprung des reziproken Gitters und stehen auf diesen senkrecht. Diese Ebenen trennen eine Brillouinsche Zone von der anderen. Die Bedingung (126.28) ist die allgemeinste Form der Braggschen Gleichung (s. (114.10)) für jeden Vektor des reziproken Gitters $\mathfrak{g}$; die Braggsche Gleichung beschreibt die Beugung von Neutronen und Röntgenstrahlen an Kristallen.

In beiden Grenzfällen gelangten wir zu dem Ergebnis, daß das Energiespektrum eines Elektrons in einem periodischen Feld aus quasikontinuierlichen erlaubten Energiebändern besteht, zwischen denen in einigen Fällen verbotene Bereiche liegen. Auf Grund dessen können wir behaupten, daß die Bänderstruktur des Energiespektrums eine allgemeine Eigenschaft von Systemen mit periodischer potentieller Energie ist. Der Zustand eines Elektrons mit dem Quasiimpuls $\hbar\mathfrak{k}$ wird durch die Bloch-Funktion $\psi_{\mathfrak{k}\lambda}(\mathfrak{r})$ beschrieben (126.17a). Zu jedem Zustand $\psi_{\mathfrak{k}\lambda}$ gehört die Energie $E_\lambda(\mathfrak{k})$. Wie die Energie explizit vom Quasiimpuls abhängt, wird von den Eigenschaften des Festkörpers bestimmt.

§ 127. Grundbegriffe des Bändermodells eines Festkörpers

Wie wir im vorigen Paragraphen gesehen haben, wird die Impulsabhängigkeit der Energie (das Dispersionsgesetz) für ein freies Teilchen $E(\mathfrak{p}) = \mathfrak{p}^2/2m$ durch eine kompliziertere Funktion $E(\mathfrak{k})$ des Quasiimpulses $\hbar\mathfrak{k}$ des Teilchens ersetzt, wenn man nach der Blochschen Theorie [92] die Wechselwirkung des Elektrons mit dem Kristall durch eine periodische effektive potentielle Energie $V(\mathfrak{r})$ beschreibt. Die Periodizität des Potentials spiegelt die Symmetrie des Kristallgitters wider. Der Quasiimpuls (in Einheiten von $\hbar$, d. h. die Wellenzahl $\mathfrak{k}$), wird auf die erste Brillouinsche Zone beschränkt. Die Funktion $E(\mathfrak{k})$, das Dispersionsgesetz der Elektronen im Kristall, ist eine mehrdeutige Funktion des Quasiimpulses. Jeder Zweig dieser Funktion entspricht einem *erlaubten Energieband* (man darf diese Bänder nicht mit den Brillouinschen Zonen verwechseln). Zwischen diesen Energiebändern können verbotene Energiebereiche liegen, sie können sich aber auch teilweise überlappen. Aber auch wenn sie sich überlappen, bleibt ihre Individualität erhalten; das äußert sich in der verschiedenartigen Abhängigkeit der Energie vom Quasiimpuls.

Die Blochsche Theorie beruht darauf, daß das Vielelektronen-Problem auf ein Einelektronen-Problem zurückgeführt wird. In dieser Theorie wird die Wechsel-

wirkung zwischen den Elektronen nur durch das mittlere effektive Feld $V(\mathfrak{r})$ berücksichtigt. Bisher ist es noch nicht gelungen, eine Theorie zu schaffen, die die gesamte Wechselwirkung zwischen den Elektronen auf Grund eines konsequenten Vielelektronen-Problems berücksichtigt. In dieser Hinsicht sind die Aussagen des Bändermodells nicht ganz einwandfrei. Nichtsdestoweniger kann man mit dem Bändermodell viele Erscheinungen qualitativ erklären. Eine der wesentlichsten Leistungen des Bändermodells ist die Erklärung der Gesetzmäßigkeiten der elektrischen Leitfähigkeit fester Körper (ohne die Supraleitfähigkeit). Man kann alle Festkörper in Metalle, Dielektrika und Halbleiter einteilen. Diese Einteilung hängt von der Art der Energiebänder der verschiedenen Körper ab.

Wie in § 126 gezeigt worden ist, sind in jedem erlaubten Energieband $2N\sigma$ Zustände enthalten, wenn N die Zahl der Elementarzellen im Kristall und σ die Zahl der Atome in einer Zelle sind; der Faktor 2 stammt von den beiden möglichen Einstellungen des Elektronenspins. Am absoluten Nullpunkt besetzen alle Elektronen eines Festkörpers nach dem Pauli-Prinzip die niedrigsten Energieniveaus bis zu einer gewissen Grenzenergie E_0, der *Fermi-Energie.* Im Raum der Quasiimpulse $\hbar\mathfrak{k}$ besetzen die Elektronen alle Zustände in dem Volumen, das durch die Fläche $E(\mathfrak{k}) = E_0$ begrenzt wird. Diese Fläche heißt *Fermi-Fläche.*

Die Vielelektronen-Wellenfunktion eines Kristalls muß bei gleichzeitiger Vertauschung der Spin- und der Ortsvariablen eines beliebigen Elektronenpaars im Kristall antisymmetrisch sein. Um diese Funktion aufschreiben zu können, muß man die Bloch-Funktion

$$\psi_{\mathfrak{k}\lambda}(\mathfrak{r})$$

für den Zustand eines Elektrons mit dem Quasiimpuls $\hbar\mathfrak{k}$ und den Quantenzahlen λ, die die Zustände in einem Band numerieren, mit einer Spinfunktion χ_σ multiplizieren, die den Spinzustand des Elektrons angibt. So erhalten wir die Funktion

$$\varphi_s(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} u_{\mathfrak{k}\lambda}(\mathfrak{r}) \chi_\sigma . \tag{127.1}$$

Der Index s steht für alle Quantenzahlen, ξ bezeichnet die Gesamtheit der Orts- und Spinvariablen. Sind im Kristall N Elektronen enthalten, so kann man die vollständige Vielelektronen-Funktion als Determinante

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{s_1}(\xi_1) & \varphi_{s_1}(\xi_2) \dots \varphi_{s_1}(\xi_N) \\ \varphi_{s_2}(\xi_1) & \varphi_{s_2}(\xi_2) \dots \varphi_{s_2}(\xi_N) \\ \dots\dots & \dots\dots\dots\dots \\ \varphi_{s_N}(\xi_1) & \varphi_{s_N}(\xi_2) \dots \varphi_{s_N}(\xi_N) \end{vmatrix} \tag{127.2}$$

schreiben. Die Energie des durch die Funktion (127.2) dargestellten Kristallzustandes wird minimal, wenn die Elektronen die N niedrigsten Blochschen Einelektronen-Zustände $\varphi_{s_1}, \varphi_{s_2}, \dots, \varphi_{s_N}$ einnehmen.

Die Energien eines Kristalls sind durch das Spektrum der Einelektronen-Energiezustände bestimmt, d. h. durch die Struktur der Energiebänder und die Lage des Fermi-Niveaus in bezug auf diese Bänder. Wir wollen annehmen, E_0 liege in einem erlaubten Energieband oder am oberen Rande eines Bandes, das von einem Band mit noch höheren Energieniveaus überdeckt wird. In diesem Falle liegen in unmittelbarer Nähe von E_0 freie Zustände. Es genügt daher schon eine

kleine Energie, um einen Teil der Elektronen aus der Fermi-Fläche heraus in diese freien Zustände zu bringen. Insbesondere werden durch ein elektrisches Feld im Kristall Zustände erzeugt, die in Feldrichtung laufenden Wellenpaketen entsprechen und elektrische Ladung transportieren. Festkörper mit einer solchen Struktur des Energiespektrums sind Metalle. Natürlich können an der Leitfähigkeit eines Metalls nur die Elektronen in unmittelbarer Nähe der Fermi-Fläche beteiligt sein. Um „innere" Elektronen und Elektronen besetzter Bänder in freie erlaubte Energieniveaus zu schaffen, ist eine beträchtliche Energie erforderlich, da die benachbarten Energiezustände besetzt sind. An der Leitfähigkeit sind nur Elektronen teilweise besetzter Bänder beteiligt; man nennt daher diese Bänder *Leitungsbänder*. Es kann in einem Festkörper mehrere Leitungsbänder geben. Voll besetzte Bänder braucht man bei der Untersuchung von Leitungserscheinungen nicht zu betrachten.

Wie man sich leicht überzeugt, gehören zu den Metallen alle Festkörper, die eine ungerade Anzahl von Elektronen in einer Elementarzelle enthalten. Tatsächlich sind die Energieniveaus in der Projektion des Elektronenspins entartet. Eine ungerade Anzahl von Elektronen kann daher nur die Hälfte der Zustände im höchsten Band besetzen. Zu diesen Körpern gehören speziell alle einatomigen Festkörper aus Atomen mit einer ungeraden Elektronenzahl, die ein kubisch-flächenzentriertes oder kubisch-raumzentriertes Gitter bilden (ein Atom pro Elementarzelle). In diese Kategorie fallen alle Alkalimetalle, Kupfer, Silber, Gold und Aluminium.

Auch Festkörper aus Atomen mit einer geraden Elektronenzahl können Metalle sein, wenn E_0 an eine Stelle fällt, wo sich Energiebänder überlappen. Solche Festkörper sind die Erdalkalimetalle, Zinn, Blei, Arsen, Antimon und Wismut.

Liegt E_0 am oberen Rand eines erlaubten Energiebandes und hat das nächste freie Band einen gewissen Abstand von diesem Rand, dann ist ein solcher Körper am absoluten Nullpunkt ein Isolator. In diesem Falle können nicht nur die „inneren" Elektronen, sondern auch die Elektronen in der Nähe der Fermi-Fläche ihren Zustand nicht ändern, ohne eine bedeutende Energiemenge zu absorbieren. In Isolatoren sind die besetzten und die freien Energiebänder durch ein verbotenes Gebiet getrennt. In verschiedenen Körpern ist der verbotene Energiebereich verschieden groß. Im Diamanten beträgt er 6—7 eV, im Silicium 1,11 eV, im Germanium 0,72 eV und in Zinnsulfid 0,1 eV. Alle diese Körper sind in reiner Form und am absoluten Nullpunkt Isolatoren. Der Diamant ist auch bei Zimmertemperatur ein guter Isolator, da die thermische Energie nicht ausreicht, Elektronen in ein freies Band zu schaffen. Die Elektronen im Diamant können nur durch eine sehr starke Wechselwirkung in ein freies Band gebracht werden. Durch eine Beschießung des Diamants mit schnellen Elektronen oder anderen Teilchen kann auch im Diamant eine Leitfähigkeit erzeugt werden.

Beim Germanium liegen besetzte und freie Bänder relativ nahe beieinander. In diesem Falle treten schon bei Zimmertemperatur Elektronen in merklicher Anzahl aus dem besetzten Band in ein freies über. Im freien Band treten dabei Elektronen auf, und im besetzten Band werden freie Plätze gebildet. Die Elektronen beider Bänder können sich an der elektrischen Leitung beteiligen. Sind in einem Band nur wenige Plätze frei, so spricht man nicht von der Bewegung vieler Elektronen, sondern von der Bewegung der freien Stellen — der „*Löcher*". Die elektrische Leitfähigkeit des reinen Germaniums resultiert aus der Bewegung der „Löcher"

(„*Löcher*“-*Leitung*) in einem fast besetzten Band und der Elektronen (*elektronische Leitung*) im höchsten Band. Die Leitfähigkeit des Germaniums wächst mit zunehmender Temperatur, da mit zunehmender Temperatur immer mehr Elektronen in das leere Band gelangen und damit freie Plätze im besetzten Band hinterlassen.

Festkörper, deren Leitfähigkeit für $T = 0$ Null ist und mit zunehmender Temperatur merklich ansteigt, heißen *Halbleiter*. Besonders wichtig sind Halbleiter, deren Leitfähigkeit durch Zusätze erzeugt wird. Als Beispiel eines solchen Halbleiters betrachten wir einen Siliciumkristall. Wird in einen Siliciumkristall eine gewisse Menge Arsenatome eingebaut, so können die Arsenatome schon bei Zimmertemperatur relativ leicht je ein Elektron abgeben. Diese Elektronen gelangen in Zustände in einem freien Band des Siliciums. Je mehr Arsenatome eingebaut wurden und je höher die Temperatur des Kristalls ist, desto mehr Elektronen sind im Leitungsband, desto größer ist also die Leitfähigkeit des Kristalls. Die Atome der Beimengung, die ihr Elektron in das Leitungsband des Kristalls abgeben können, bezeichnet man als *Donatoren*, den entstandenen Halbleiter als Halbleiter vom n-Typ (*elektronische Leitfähigkeit*).

Fügt man in einen Siliciumkristall ein Boratom ein, so kann dieses ein Elektron aus dem höchsten besetzten Band des Siliciumkristalls aufnehmen. Dieser Übergang ist durch thermische Energien möglich. Es entsteht dabei eine freie Stelle in einem besetzten Band — ein „Loch“. Ein Band mit einigen freien Stellen — „Löchern“ — wird „*löcher*“-*leitend*. Solche Zusätze, welche Elektronen aus einem besetzten Band des Kristalls aufnehmen, bezeichnet man als *Akzeptoren*, der entsprechende Halbleiter ist vom p-Typ („Löcher“-Leitfähigkeit).

Im Siliciumkristall gibt es neben der durch Zusätze entstehenden Leitfähigkeit auch eine Leitfähigkeit, die dadurch verursacht wird, daß Elektronen aus einem besetzten Band in ein freies gelangen. Diese Leitfähigkeit bezeichnet man als *Eigenleitung*, da sie nicht von den Zusätzen, sondern nur von der Temperatur und den Eigenschaften des Siliciums selbst abhängt.

Donatoren oder Akzeptoren in Festkörpern müssen nicht unbedingt Fremdatome sein. Sie können auch von anderen Inhomogenitäten des Gitters stammen, zum Beispiel von zu viel oder zu wenig Atomen im Normalgitter. Zum Beispiel kann bei Oxyden der Sauerstoffgehalt anders sein, als er im Idealkristall sein müßte. In diesem Falle spielen beliebige freie Gitterplätze oder zusätzlich eingebaute Atome an Zwischengitterplätzen die Rolle eines Zusatzes.

§ 128. Bewegung eines Elektrons im Leitungsband

Wir wollen die Bewegung eines Elektrons im Leitungsband untersuchen, wenn nur wenige Elektronen in diesem Band sind. Der Zustand eines Elektrons in einem bestimmten Band (feste λ und σ) wird durch den Quasiimpuls $\hbar\mathfrak{k}$ bestimmt; seine Energie $E(\mathfrak{k})$ ist eine Funktion des Quasiimpulses. Sind nur wenige Elektronen in einem Band, so sitzen diese in den Zuständen am unteren Rande des Bandes, d. h. in der Nähe des Minimums von $E(\mathfrak{k})$. Das Energieminimum liege bei $\mathfrak{k}_0$. Wir können die Energie an dieser Stelle in eine Reihe

$$E(\mathfrak{k}) = E(\mathfrak{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}\right)_{k = k_0} (k_i - k_{i0})(k_j - k_{j0}) \tag{128.1}$$

entwickeln, wobei

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}\right)_{k=k_0} = \frac{\hbar^2}{m_{ij}^*} \tag{128.2}$$

die Komponenten eines symmetrischen Tensors zweiter Stufe mit der Dimension einer reziproken Masse sind. Der Tensor mit den Komponenten (128.2) ist der *Tensor der reziproken effektiven Massen.* Für kubische Kristalle reduziert sich der Tensor der reziproken Massen auf einen Skalar, und (128.1) erhält die Gestalt

$$E(\mathfrak{k}) = E(\mathfrak{k}_0) + \frac{\hbar^2(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}_0)^2}{2m^*}, \qquad (m^* > 0). \tag{128.3}$$

Die Größe m^* ist die *effektive Masse eines Elektrons* im Leitungsband. Bis auf den konstanten Summanden ist (128.3) dem Zusammenhang der Energie eines freien Teilchens der Masse m^* mit dessen Impuls analog.

Es wäre besser, nicht von der Bewegung eines Elektrons im Leitungsband zu sprechen, sondern von der Bewegung eines *Quasiteilchens — einer Elementaranregung des ganzen Kristalls*, da die Energie $E(\mathfrak{k})$ die Energie des ganzen Kristalls ist. Das Energiespektrum dieser Quasiteilchen, die der Fermi-Statistik gehorchen, enthält alle Besonderheiten ihrer Bewegung. Im folgenden werden wir der Kürze halber die Worte „Leitungselektron" und „effektive Masse des Elektrons" beibehalten. Man hat aber daran zu denken, daß mit diesen Worten die Quasiteilchen und deren effektive Masse belegt werden.

In einem Leitungsband mit wenigen Löchern kann man die Energie eines Elektrons in der Nähe des Maximums entwickeln. Wenn das Energiemaximum bei $\mathfrak{k}_0$ liegt, dann ist für kubische Kristalle

$$E(\mathfrak{k}) = E(\mathfrak{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m^*}(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}_0)^2 \tag{128.4}$$

mit $m^* < 0$. Die effektive Masse eines Elektrons am oberen Rande eines Bandes ist negativ.

Wie wir schon in den vorangegangenen Paragraphen bemerkt haben, ist es für fast vollständig besetzte Bänder vorteilhafter, nicht die besetzten Zustände (das sind viele), sondern die freien Zustände zu betrachten, d. h. die Zustände der Löcher. Fehlt ein Elektron in einem besetzten Band, so ist das dem Auftreten eines Teilchens mit positiver elektrischer Ladung mit demselben Absolutbetrag und der effektiven Masse

$$m_g^* = -m^* > 0 \tag{128.5}$$

äquivalent. Man kann also die Löcher in einem Band als positiv geladene Teilchen auffassen (Heisenberg [93]). Die Ergebnisse für das Verhalten einer kleinen Zahl von Elektronen im Leitungsband können unmittelbar auf das Verhalten einer kleinen Zahl von Löchern übertragen werden.

Die Bewegung der Elektronen in einem Band wird durch Wellenpakete

$$\Psi = \int_{\mathfrak{k}-\Delta\mathfrak{k}}^{\mathfrak{k}+\Delta\mathfrak{k}} A_{\mathfrak{k}'} \exp\left\{i\left(\mathfrak{k}'\mathfrak{r} - E(\mathfrak{k}')\frac{t}{\hbar}\right)\right\} d^3\mathfrak{k}'$$

beschrieben. Der Mittelpunkt des Wellenpaketes bewegt sich mit der Gruppengeschwindigkeit (s. § 3)

$$\mathfrak{v} = \frac{1}{\hbar} \operatorname{grad}_{\mathfrak{k}} E(\mathfrak{k}). \tag{128.6}$$

Die mittlere Geschwindigkeit eines Elektrons in einem Energieband ergibt sich durch Ableitung der Energie nach dem Quasiimpuls.

Wir setzen voraus, daß auf das Elektron im Band eine konstante äußere Kraft $\mathfrak{F}$ wirkt. Der Mittelwert der Arbeit der Kraft pro Sekunde hängt mit der Änderung der Elektronenenergie über die Beziehung

$$\mathfrak{v}\mathfrak{F} = \frac{\mathrm{d}E(\mathfrak{k})}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\mathfrak{k}}{\mathrm{d}t} \operatorname{grad}_{\mathfrak{k}} E(\mathfrak{k})$$

zusammen. Unter Verwendung von (128.6) finden wir ferner einen Zusammenhang von Kraft und Änderung des Quasiimpulses

$$\mathfrak{F} = \hbar \frac{\mathrm{d}\mathfrak{k}}{\mathrm{d}t}. \tag{128.7}$$

Die Gleichung (128.7) stimmt mit der Operatorbeziehung zwischen der Ableitung des Impulses und einer äußeren Kraft auf ein freies Teilchen überein.

Bei der Bewegung eines Elektrons in einem homogenen elektrischen Feld mit der Feldstärke E ist die Kraft auf das Elektron $\mathfrak{F} = e\mathfrak{E} (e < 0)$; bei der Bewegung in einem homogenen Magnetfeld ist $\mathfrak{F} = \frac{e}{c} [\mathfrak{v} \times \mathfrak{H}]$, wobei $\mathfrak{v}$ die durch (128.6) gegebene komplizierte Funktion des Quasiimpulses ist. Die Bewegung eines Leitungselektrons hängt wesentlich von der Art des Dispersionsgesetzes $E(\mathfrak{k})$ ab. Dem an diesen Fragen interessierten Leser sei der Übersichtsartikel von LIFSCHIZ und KAGANOW [94] empfohlen, in dem die Bewegung eines Teilchens mit einem beliebigen Dispersionsgesetz klassisch und quantenmechanisch untersucht wird.

Wir wollen ein Näherungsverfahren zur quantenmechanischen Behandlung eines Elektrons am unteren Rande des Leitungsbandes verwenden. Auf das Elektron soll ein schwaches äußeres Feld wirken, das sich über Strecken von der Größenordnung der Gitterkonstanten a nur wenig ändert. Der Einfachheit halber beschränken wir uns auf ein kubisches Gitter. Ohne äußeres Feld genügt die Wellenfunktion eines Elektrons des Leitungsbandes der Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathfrak{r}) - E(\mathfrak{k}) \right] \psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) = 0. \tag{128.8}$$

Die potentielle Energie $V(\mathfrak{r})$ ist eine periodische Funktion mit der Periode des Gitters. Der Operator für die potentielle Energie des Elektrons im äußeren Feld sei $\Lambda(\mathfrak{r})$. Ein stationärer Zustand des Elektrons wird dann durch die Gleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathfrak{r}) + \Lambda(\mathfrak{r}) - E \right\} \psi(\mathfrak{r}) = 0 \tag{128.9}$$

bestimmt.

Im allgemeinen Falle gelingt es nicht, die Gleichung (128.9) zu lösen, nicht nur wegen mathematischer Schwierigkeiten, sondern auch wegen der unbekannten

potentiellen Energie $V(\mathfrak{r})$. Wir wollen ein Näherungsverfahren zur Berechnung der Eigenfunktionen und der Eigenwerte der Gleichung (128.9) anwenden, das auf der Einführung eines phänomenologischen Parameters — der effektiven Elektronenmasse — basiert. Dieses Verfahren trägt die Bezeichnung *Methode der effektiven Masse.* Die Methode der effektiven Masse ist in der Theorie der Halbleiter weit verbreitet, deren Eigenschaften von wenigen Leitungselektronen geprägt werden.

Bei $\mathfrak{k}_0 = 0$ liege das Minimum von $E(\mathfrak{k})$. Für kleine $\mathfrak{k}$ ($ka \ll 1$) ist dann

$$E(\mathfrak{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \tag{128.10}$$

Zur Energie (128.10) gehört die Wellenfunktion

$$\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathscr{V}}} e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} u_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}), \tag{128.11}$$

wobei $u_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r})$ eine Funktion ist, die sich auf einer Strecke von der Länge der Gitterkonstanten ändert und nach der Vorschrift (126.17) normiert ist.

Wir betrachten jetzt die Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 + E_0 - \varepsilon\right)\varphi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) = 0. \tag{128.12}$$

$\mathscr{V}$ sei das Volumen des „Grundbereiches" des Kristalls; die Lösung von (128.12) hat damit die Gestalt

$$\varphi_{\mathfrak{k}} = \frac{1}{\sqrt{\mathscr{V}}} e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}, \tag{128.13}$$

$$\varepsilon = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \tag{128.14}$$

Die Gleichungen (128.8) und (128.12) haben also bis auf Glieder der Ordnung k^4 die gleichen Eigenwerte. Für $\mathfrak{k}$-Werte, die der Bedingung $ka \ll 1$ genügen und somit die Methode der effektiven Masse rechtfertigen, ist die Funktion (128.13) in einer Zelle beinahe konstant, während die Funktion (128.11) sich stark ändert.

(128.12) ergibt sich aus (128.8) durch die Operatortransformation

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathfrak{r}) \to -\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 + E_0. \tag{128.15}$$

Wir führen dieselbe Transformation in (128.9) aus und erhalten die Hilfsgleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 + E_0 + \Lambda(\mathfrak{r}) - E'\right]\Phi(\mathfrak{r}) = 0. \tag{128.16}$$

Die Eigenwerte dieser Gleichung stimmen bis auf Glieder $\sim k^4$ mit den Eigenwerten von (128.9) überein: $E' \approx E$; das ist in [95] ausgeführt. Die Eigenfunktionen von (128.9) sind näherungsweise

$$\Psi \approx \sum_{\mathfrak{k}} a_{\mathfrak{k}} \psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}),$$

$\psi_{\mathfrak{k}}$ ist durch (128.11) definiert. Die Entwicklungskoeffizienten sind diejenigen der Entwicklung der Wellenfunktionen der Gleichung (128.16) nach dem vollständigen Satz der Wellenfunktionen der Gleichung (128.12):

$$a_{\mathfrak{k}} = \langle \varphi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) | \Phi(\mathfrak{r}) \rangle .$$

Der Parameter E_0 ist in E' als additive Konstante enthalten, die Funktion $\Phi(\mathfrak{r})$ ist davon unabhängig. Da man sich gewöhnlich nur für die Energiedifferenzen interessiert, ist der Wert von E_0 unwesentlich. In der Methode der effektiven Masse wird die Wirkung des periodischen Potentials $V(\mathfrak{r})$ auf das Elektron dadurch berücksichtigt, daß man im Operator für die kinetische Energie die Elektronenmasse m durch die effektive Masse m^* ersetzt. Diese wird als Parameter in der Theorie angesehen und durch Vergleich mit dem Experiment geeignet gewählt.

Nach dem Bändermodell ist die freie Weglänge eines Leitungselektrons in einem idealen unendlich großen Kristallgitter unendlich. Erhält ein Elektron durch eine äußere Einwirkung einen Impuls $\hbar\mathfrak{k}$, dann bleibt dieser durch die Funktion $\psi_{\mathfrak{k}}$ beschriebene Zustand unendlich lange erhalten.

In realen Kristallen ist aber die mittlere freie Weglänge eines Elektrons immer endlich. Die elastische und inelastische Streuung der Bloch-Wellen an den Abweichungen des Gitters von einem Idealgitter sind die Ursache dafür, daß die freie Weglänge im Leitungsband endlich ist. Diese Abweichungen vom Idealgitter kann man in zwei Arten einteilen: in statistische und dynamische. Die statistischen Abweichungen vom Idealgitter sind die Inhomogenitäten des Kristalls (Strukturdefekte, verschiedene Einschlüsse [Fremdatome]). Die dynamischen Abweichungen vom Idealgitter werden von den Ionenschwingungen um die Gleichgewichtslagen verursacht.

Durch die Streuung der Elektronen an den genannten Inhomogenitäten gelangen sie aus einem Zustand im Raum der Quasiimpulse in einen anderen Zustand. Eine beliebige geordnete Bewegung der Elektronen, durch die die Ladung transportiert wird, geht auf diese Weise in eine ungeordnete Bewegung über; das äußert sich im Widerstand beim Stromdurchgang. Die Menge der Verunreinigungen und Defekte ist temperaturunabhängig. Der Widerstand infolge der Streuung der Elektronen an den statistischen Defekten des Gitters ist daher ebenfalls temperaturunabhängig. Die Ionenschwingungen jedoch hängen von der Temperatur ab, deshalb ist die Wechselwirkung der Elektronen mit den Gitterschwingungen die Ursache für den temperaturabhängigen Anteil des Widerstandes.

Zum Schluß dieses Paragraphen behandeln wir den Übergang eines Elektrons aus einem Band in ein anderes unter der Wirkung elektromagnetischer Strahlung. Zum Anfangs- und zum Endzustand sollen die Wellenfunktionen

$$\psi_{\mathfrak{k}\lambda}(\mathfrak{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathscr{V}}} e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} u_{\mathfrak{k}\lambda}(\mathfrak{r}), \quad \psi_{\mathfrak{k}'\lambda'}(\mathfrak{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathscr{V}}} e^{i\mathfrak{k}'\mathfrak{r}} u_{\mathfrak{k}'\lambda'}(\mathfrak{r})$$

gehören. Nach § 78 ist der Operator für die Wechselwirkung eines Elektrons mit der elektromagnetischen Strahlung proportional zu $e^{i\mathfrak{Q}\mathfrak{r}}(\mathfrak{A}_0\nabla)$, wenn $\mathfrak{Q}$ der Wellenzahlvektor der Lichtwelle und $\mathfrak{A}_0$ die Amplitude des Vektorpotentials ist. Die Auswahlregeln für die Absorption und Emission elektromagnetischer Strahlung beim Übergang eines Elektrons von einem Band in ein anderes sind die Bedingungen,

unter denen das Matrixelement

$$M = \langle \mathfrak{k}'\lambda' | e^{i\mathfrak{Q}\mathfrak{r}}(\mathfrak{A}_0\nabla) | \mathfrak{k}\lambda \rangle = \frac{1}{\mathscr{V}} \int F(\mathfrak{r}) \exp\left\{i[\mathfrak{k} + \mathfrak{Q} - \mathfrak{k}']\mathfrak{r}\right\} d^3\mathfrak{r}$$

von Null verschieden ist; darin ist

$$F(\mathfrak{r}) \equiv u^*_{\mathfrak{k}'\lambda'} \mathfrak{A}_0 \,(\operatorname{grad} u_{\mathfrak{k}\lambda} + i\mathfrak{k} u_{\mathfrak{k}\lambda})$$

eine Funktion der Koordinaten des Elektrons mit der Periodizität des Gitters.

Da $F(\mathfrak{r})$ in jeder Elementarzelle denselben Wert hat, kann man das Matrixelement M in die Gestalt

$$M = \frac{1}{\mathscr{V}} \sum_{\mathfrak{n}} \exp\left\{i[\mathfrak{k} + \mathfrak{Q} - \mathfrak{k}']\,\mathfrak{n}\right\} \int F(\vec{\varrho}_{\mathfrak{n}}) \exp\left\{i[\mathfrak{k} + \mathfrak{Q} - \mathfrak{k}']\,\vec{\varrho}_{\mathfrak{n}}\right\} d^3\vec{\varrho}_{\mathfrak{n}} \tag{128.17}$$

bringen. Der Gittervektor $\mathfrak{n}$ gibt die Lage der Elementarzelle an (s. (126.1)). Die Summation erfolgt über alle Elementarzellen, das Integral wird über die Koordinaten des Elektrons in jeder $\mathfrak{n}$-ten Elementarzelle erstreckt.

Alle Integrale in (128.17) sind gleich

$$\int F(\vec{\varrho}) \exp\left\{i[\mathfrak{k} + \mathfrak{Q} - \mathfrak{k}']\,\vec{\varrho}\right\} d^3\vec{\varrho} = B, \tag{128.18}$$

daher ist

$$M = B \sum_{\mathfrak{n}} \exp\left\{i[\mathfrak{k} + \mathfrak{Q} - \mathfrak{k}']\,\mathfrak{n}\right\}. \tag{128.19}$$

Die Summe in (128.19) ist nur unter der Bedingung

$$\mathfrak{k} + \mathfrak{Q} - \mathfrak{k}' = 2\pi\vec{\tau} \tag{128.20}$$

von Null verschieden, wenn $\vec{\tau}$ ein reziproker Gittervektor ist.

Elektromagnetische Wellen können also nur dann emittiert und absorbiert werden, wenn das Elektron zwischen zwei Zuständen springt, die die Bedingung $B \neq 0$ und die Gleichung (128.20) erfüllen. Normalerweise gelten bei optischen Übergängen die Ungleichungen $|\mathfrak{k}|$, $|\mathfrak{k}'| \gg |\mathfrak{Q}|$, da $k \sim 1/a$ und $Q \sim 1/\lambda$ ist; a ist die Gitterkonstante, λ die Wellenlänge des Lichtes. In diesen Fällen vereinfacht sich die Gleichung (128.20) zu

$$\mathfrak{k}' = \mathfrak{k} + 2\pi\vec{\tau}. \tag{128.20a}$$

Werden die $\mathfrak{k}$-Werte auf die erste Brillouinsche Zone beschränkt, dann kann ein Elektron aus einem Band in ein anderes infolge Lichteinstrahlung nur ohne Änderung des Quasiimpulses übergehen (*vertikale Übergänge*). Bei jedem solchen Übergang wird ein Photon der Energie

$$\hbar\omega = E_{\lambda'}(\mathfrak{k}) - E_{\lambda}(\mathfrak{k})$$

emittiert oder absorbiert.

§ 129. Elementare Theorie des Ferromagnetismus. Spinwellen

Im Bändermodell des Festkörpers wird die Wechselwirkung zwischen den Elektronen nur durch das mittlere effektive Feld berücksichtigt, und das Vielelektronen-Problem wird auf ein Einelektronen-Problem zurückgeführt. Das Bänder-

modell ist daher nicht in der Lage, auch nur qualitativ die Erscheinungen zu erklären, bei denen die Wechselwirkung zwischen den Elektronen die entscheidende Rolle spielt. Zu diesen Erscheinungen gehört zum Beispiel die spontane Magnetisierung der Ferromagnetika.

Durch Versuche über den gyromagnetischen Effekt wurde festgestellt, daß die elementaren Träger der magnetischen Eigenschaften der Ferromagnetika die magnetischen Momente der Elektronenspins sind. Die spontane Magnetisierung wird durch eine Parallelstellung der Elektronenspins erzeugt. Um die Stabilität dieser ausgewählten Orientierung zu erklären, muß man zeigen, daß bei niedrigen Temperaturen ein Zustand, der diese regelmäßige Orientierung stört, weniger wahrscheinlich ist.

Frenkel [96] und Heisenberg [97] haben als erste erkannt, daß die Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen die Hauptrolle bei der Erscheinung des Ferromagnetismus spielt. Die Austauschwechselwirkung rührt von der Korrelation der Elektronen wegen der Antisymmetrie der Wellenfunktionen des Kristalls bei Vertauschungen von Elektronen her.

Die ferromagnetischen Eigenschaften des Eisens und des Kobalts stammen von den 3d-Elektronen. Die 3d-Schalen der Eisen- und Kobaltatome überlappen sich relativ wenig (die „äußeren" Schalen sind die 4s-Schalen), deshalb kann man die Wechselwirkung zwischen ihnen mit der Störungstheorie auf Grund atomarer Eigenfunktionen als nullte Näherung behandeln.

Der Einfachheit halber betrachten wir ein eindimensionales Modell für einen Kristall — eine Kette aus N Atomen im Abstand a voneinander. Um Randeffekte zu vermeiden, stellen wir eine Periodizitätsbedingung mit der großen Periode $L = Na$. Wir werden uns für den Zustand eines Elektrons in jedem Atom interessieren, die anderen Elektronen und den Kern betrachten wir als einheitliches Ganzes — als positives Ion. Der Hamilton-Operator für ein solches System ist

$$\boldsymbol{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 + \sum_{i,l} V_l(\mathfrak{r}_i) + \frac{1}{2}\sum_{i,l}{}' \frac{e^2}{|\mathfrak{r}_i - \mathfrak{r}_l|}, \tag{129.1}$$

wobei $V_l(\mathfrak{r}_i)$ die negative potentielle Energie des i-ten Elektrons im Feld des l-ten Atoms ist. Das letzte Glied enthält die Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Der Strich am Summenzeichen bedeutet, daß bei der Summe die Glieder mit $i = l$ ausgelassen werden sollen.

Zu jedem isolierten Atom gehöre ein Elektronenzustand, dessen Wellenfunktion φ die Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_i(\mathfrak{r}_i) - \varepsilon_0\right]\varphi_i(\mathfrak{r}_i) = 0 \tag{129.2}$$

erfüllt.

Wegen der geringen Überlappung der Wellenfunktionen verschiedener Atome kann man

$$\int \varphi_i^*(\mathfrak{r}_i)\, \varphi_l(\mathfrak{r}_i)\, d^3\mathfrak{r}_i \approx \delta_{il}$$

setzen. Die beiden möglichen Orientierungen des Elektronenspins in oder gegen die z-Richtung werden wir mit den Spinfunktionen α und β beschreiben. Bei vollständiger Magnetisierung befinden sich alle Elektronen im Zustand α (oder β). Die

antisymmetrisierte Wellenfunktion des Kristalls für diesen Zustand ist in nullter Näherung

$$|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\nu} (-1)^{\nu} P_{\nu} \{\varphi_1(\mathfrak{r}_1)\,\alpha(1)\,\varphi_2(\mathfrak{r}_2)\,\alpha(2)\,\ldots\,\varphi_N(\mathfrak{r}_N)\,\alpha(N)\}, \qquad (129.3)$$

es wird über alle möglichen P_ν Permutationen der Elektronen summiert. Die Permutationen werden beliebig numeriert, aber so, daß sich die nächste aus der vorhergehenden durch Vertauschung eines Elektronenpaares ergibt.

Die Energie des Kristalls im Zustand vollständiger Magnetisierung (129.3) ist in der ersten Ordnung der Störungstheorie

$$E_0 = \langle 0|\boldsymbol{H}|0\rangle = N\varepsilon_0 + Q - \frac{1}{2}\sum_{i,l}{}' M_{il}, \qquad (129.4)$$

wobei

$$Q = \sum_{i,l}{}' \int |\varphi_i(\mathfrak{r}_i)|^2 \left\{ V_l(\mathfrak{r}_i) + \frac{1}{2}\int \frac{e^2}{|\mathfrak{r}_l - \mathfrak{r}_i|}\,\varphi_l(\mathfrak{r}_l)|^2\,\mathrm{d}^3\mathfrak{r}_l \right\} \mathrm{d}^3\mathfrak{r}_i$$

die mittlere Energie der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen mit den Ionen des Gitters und untereinander ist;

$$M_{il} = \int \varphi_l^*(\mathfrak{r}_l)\,\varphi_i^*(\mathfrak{r}_i) \left[V_l(\mathfrak{r}_l) + V_i(\mathfrak{r}_i) + \frac{e^2}{|\mathfrak{r}_i - \mathfrak{r}_l|} \right] \varphi_l(\mathfrak{r}_i)\,\varphi_i(\mathfrak{r}_l)\,\mathrm{d}^3\mathfrak{r}_i\,\mathrm{d}^3\mathfrak{r}_l \qquad (129.5)$$

ist das Integral der Austauschwechselwirkung zwischen den Atomen i und l.

Der niedrigste angeregte Zustand des Kristalls ist in nullter Näherung der Zustand, bei dem der Spin eines Atoms gegen die z-Richtung zeigt. Es soll der Spin des n-ten Atoms umgeklappt sein. Die zugehörige Wellenfunktion ist

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\nu} (-1)^{\nu}\, \mathrm{P}_{\nu} \{\varphi_1(\mathfrak{r}_1)\,\alpha(1)\,\ldots\,\varphi_n(\mathfrak{r}_n)\,\beta(n)\,\ldots\,\varphi_N(\mathfrak{r}_N)\,\alpha(N)\}. \qquad (129.6)$$

Die Wellenfunktionen (129.6), bei denen jeweils ein Spin in einem anderen Atom des Kristalls umgeklappt ist, haben in nullter Näherung die gleiche Energie. Die Lösung der Gleichung

$$(\boldsymbol{H} - E)\,\Psi = 0 \qquad (129.7)$$

für die angeregten Zustände des Kristalls kann man daher in den nächsten Näherungen in der Form

$$\Psi = \sum_m b_m |m\rangle \qquad (129.8)$$

ansetzen; $|m\rangle$ ist eine Funktion (129.6) mit einer anomalen Spinrichtung im Atom m, b_m sind konstante Koeffizienten. Wir setzen (129.8) in (129.7) ein, multiplizieren von links mit $\langle n|$ und integrieren über die Orte aller Elektronen. So erhalten wir folgendes Gleichungssystem für die Energie des Systems und die Koeffizienten b_n:

$$\sum_m \langle n|\boldsymbol{H}|m\rangle\, b_m + [\langle n|\boldsymbol{H}|n\rangle - E]\, b_n = 0. \qquad (129.9)$$

Unter Verwendung von (129.1) und (129.6) bekommen wir die Matrixelemente

$$E_0' = \langle n|\boldsymbol{H}|n\rangle = E_0 + \frac{1}{2}\sum_l{}' M_{ln},$$

wobei E_0 durch (129.4) gegeben ist, und

$$\langle n|\boldsymbol{H}|m\rangle = -\frac{1}{2} M_{nm}.$$

Diese Werte setzen wir in (129.9) ein, nehmen nur die Austauschintegrale zwischen benachbarten Atomen

$$M_{n,\,n+1} = M_{n-1,\,n} = M \tag{129.10}$$

mit und gelangen zu dem Gleichungssystem

$$(E - E_0')\, b_n = \frac{1}{2} M\{2b_n - b_{n+1} - b_{n-1}\}.$$

Die Lösung dieses Gleichungssystems kann man in der Gestalt

$$b_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \mathrm{e}^{ikna} \tag{129.11}$$

schreiben; $k = \frac{2\pi\nu}{Na}\left(\nu \text{ sind ganze Zahlen, } -\frac{N}{2} < \nu \leqq \frac{N}{2}\right)$ nimmt N verschiedene Werte an. Zu jedem k-Wert gehört eine Energie des Systems:

$$E(k) - E_0' = M(1 - \cos ka). \tag{129.12}$$

Aus (129.12) ist sofort zu ersehen: Soll der Zustand vollständiger Magnetisierung (Energie E_0) einem Energieminimum entsprechen, so muß das Austauschintegral M positiv sein. Größenordnungsmäßig ist M gleich der Curie-Temperatur in Energieeinheiten. Für Eisen ist $M \approx 2 \cdot 10^{-14}$ erg.

Zu jedem angeregten Zustand mit einem bestimmten k-Wert gehört die Wellenfunktion

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n |n\rangle\, \mathrm{e}^{ikna}, \tag{129.13}$$

die man als *Spinwelle* bezeichnet. Die Größe

$$\varepsilon(k) = E(k) - E_0' = M(1 - \cos ka) \tag{129.13a}$$

ist die Energie der Spinwelle (129.13). Bei niedrigen Temperaturen sind die Spinwellen mit kleinen Werten für ka interessant. Die Energie dieser Wellen ist einfach

$$\varepsilon(k) = \frac{1}{2} M a^2 k^2. \tag{129.14}$$

Die erhaltenen Beziehungen kann man leicht auf ein räumliches Gitter verallgemeinern. Für ein einfaches kubisches Gitter mit der Gitterkonstanten a hängt die Energie der Spinwellen folgendermaßen vom Wellenzahlvektor ab:

$$\varepsilon(\mathfrak{k}) = M \sum_{i=1}^{3} (1 - \cos k_i a).$$

Für kleine ka vereinfacht sich dieser Ausdruck zu

$$\varepsilon(\mathfrak{k}) = \frac{1}{2} a^2 M k^2. \tag{129.15}$$

Die angeregten Zustände mit zwei oder mehr umgeklappten Spins können ebenfalls als Spinwellen dargestellt werden. Für Zustände mit kleinem ka, bei denen im Vergleich zur Gesamtzahl der Atome nur wenige Spins umgeklappt sind, kann man diese angeregten Zustände genähert durch eine Superposition unabhängiger Spinwellen (129.13) mit einem umgeklappten Spin darstellen. Bei dieser Näherung wird die Streuung von Spinwellen aneinander vernachlässigt. Ferner werden Spinkomplexe nicht beachtet, d. h. Zustände, bei denen zwei oder mehrere umgeklappte Spins in einem einheitlichen System vorkommen. In der angegebenen Näherung werden kleine Anregungen des Kristalls als eine Summe unabhängiger Spinwellen aufgefaßt, d. h. als Summe von Elementaranregungen, von denen sich jede wie ein Quasiteilchen eines idealen Gases verhält. Nach (129.15) ist der Zusammenhang von Teilchenenergie und Quasiimpuls $\hbar k$ derselbe wie für ein freies Teilchen mit der Masse

$$m^* = \frac{\hbar^2}{M a^2}. \tag{129.16}$$

Man kann m als effektive Masse des Quasiteilchens bezeichnen. Diese Quasiteilchen (Elementaranregungen) heißen *Ferromagnonen.*

Sieht man die Spinwellen als unabhängig an, so kann man die mittlere Zahl $n(\mathfrak{k})$ der Elementaranregungen (Ferromagnonen) in einem Zustand mit einem bestimmten $\mathfrak{k}$ unter Verwendung der Bose-Einstein-Statistik berechnen. Dabei ist

$$\overline{n(\mathfrak{k})} = \left[e^{\frac{\varepsilon(\mathfrak{k})}{\Theta}} - 1 \right]^{-1},$$

Θ ist die Kristalltemperatur in Energieeinheiten. Im Raum der Wellenzahlvektoren $\mathfrak{k}$ ist die Zahl der möglichen $\mathfrak{k}$-Werte pro Volumeneinheit des Kristalls gleich $(2\pi)^{-3}$. Die Gesamtzahl der Ferromagnonen pro Volumeneinheit des Kristalls ist demnach

$$\eta = (2\pi)^{-3} \int \frac{4\pi k^2 \, dk}{e^{\frac{\varepsilon(\mathfrak{k})}{\Theta}} - 1},$$

wobei über die erste Brillouinsche Zone integriert wird. Wir setzen in das Integral für $\varepsilon(\mathfrak{k})$ den Wert aus (129.15) ein und nutzen aus, daß der Integrand für $\theta \ll M$ für $\mathfrak{k}$-Werte am Rande der Brillouinschen Zone sehr klein ist; so können wir die obere Integrationsgrenze nach Unendlich verschieben:

$$\eta \approx \frac{1}{2\pi^2 a^3} \left(\frac{\Theta}{M}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^2 \, dx}{e^{x^2} - 1} \approx \frac{1{,}058}{\pi^2 a^3} \left(\frac{\Theta}{M}\right)^{3/2}. \tag{129.17}$$

Sind in einer Elementarzelle σ Elektronen enthalten, die zur Magnetisierung beitragen, so sind es pro Volumeneinheit σ/a^3 Elektronen. Die mittlere relative

Zahl der falsch orientierten Elektronen ist bei der Temperatur Θ

$$\frac{\eta a^3}{\sigma} = \frac{1{,}058}{\sigma \pi^2} \left(\frac{\Theta}{M}\right)^{3/2}.$$

Daher wird die mittlere Magnetisierung des Kristalls pro Volumeneinheit bei niedrigen Temperaturen durch den Ausdruck

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{M}_0 \left\{1 - \frac{1{,}058}{\sigma \pi^2} \left(\frac{\Theta}{M}\right)^{3/2}\right\}.$$

beschrieben.

Für einen eindimensionalen Kristall ist das Integral in (129.17) durch das Integral $\int \frac{\mathrm{d}x}{e^{x^2} - 1}$ zu ersetzen. Dieses Integral divergiert bei $x = 0$. Das deutet darauf hin, daß der Anteil der falsch orientierten Elektronen in einem eindimensionalen Kristall nicht klein sein kann, d. h., es gibt keine spontane Magnetisierung.

Der Leser, der sich mit der Theorie der Spinwellen eingehender befassen möchte, sei auf die Literatur verwiesen [98].

§ 130. Exzitonenanregungen in Molekülkristallen

Unter den Festkörpern nehmen die Molekülkristalle einen besonderen Platz ein. Sie bestehen aus Molekülen (Atomen), zwischen denen im Kristall van-der-Waalssche Anziehungskräfte wirken. Molekülkristalle bilden die Atome der Edelgase und die Moleküle mit abgesättigten Bindungen H_2, O_2, CH_4 u. a. Unter den organischen Verbindungen sind Molekülkristalle weit verbreitet.

Molekülkristalle sind keine elektrischen Leiter, sondern Dielektrika. Bei der Untersuchung der optischen Eigenschaften geht man natürlich von der Voraussetzung aus, daß sie in erster Näherung von den Eigenschaften der einzelnen Moleküle bestimmt werden. Die Wechselwirkung zwischen den Molekülen betrachtet man dann als Störung. Die ersten Arbeiten über die Theorie der Lichtabsorption in einatomigen Molekülkristallen aus Edelgasen stammen von Frenkel [99] und Peierls [100]. Der allgemeine Fall der Lichtabsorption in komplizierteren Molekülkristallen ist von Dawydow [101] untersucht worden. In diesen Arbeiten wurde gezeigt, daß die Besonderheiten der Lichtabsorption und der Lumineszenz in Molekülkristallen mit der Wanderung der Energie im Kristall infolge Resonanzwechselwirkung zwischen den Molekülen zusammenhängen.

Zur Illustration der in der Theorie benutzten Methoden untersuchen wir die angeregten Zustände eines Molekülkristalls am Beispiel eines eindimensionalen Kristallmodells, d. h. einer eindimensionalen Kette aus N Molekülen im Abstand a voneinander. Um die Randeffekte zu vereinfachen, stellen wir eine Periodizitätsbedingung: Die große Periode sei $L = Na$. Die Energiezustände des isolierten Moleküls sollen durch die Gleichung

$$(\boldsymbol{H}_n - E_\mu^f)\, \varphi_n^f = 0$$

bestimmt sein. Der Wert $f = 0$ gehöre zum Grundzustand des Moleküls. Der Einfachheit halber werden wir annehmen, daß die Molekülniveaus nicht entartet sind.

Die Wellenfunktionen Φ und die Energieniveaus E des ganzen Kristalls werden aus den Gleichungen

$$\left(\sum_{n=1}^{N} \boldsymbol{H}_n + \frac{1}{2} \sum_{n,m}' V_{n,m} - E\right) \Phi = 0 \tag{130.1}$$

bestimmt; dabei ist

$$V_{n,m} = \frac{e^2}{R_{nm}^3} \left\{ r_n r_m - \frac{3 (r_n R_{nm})(r_m R_{nm})}{R_{nm}^2} \right\} \tag{130.2}$$

der in § 124 betrachtete Operator der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Molekülen n und m; R_{nm} ist der Abstand zwischen den Molekülmittelpunkten; r_n und r_m sind die Koordinaten der Elektronen in den Molekülen. Die Wellenfunktionen der Elektronen benachbarter Moleküle überlappen sich in Molekülkristallen nur wenig, so daß man die Austauscheffekte zur Vereinfachung weglassen kann, d. h., man braucht sich nicht um die richtige Symmetrie der Wellenfunktionen des Kristalls bei Vertauschungen von Elektronen zu bemühen. Die Wellenfunktion für den Grundzustand des Kristalls schreiben wir in nullter Näherung

$$\Phi_0 = \prod_{n=1}^{N} \varphi_n^0. \tag{130.3}$$

In erster Ordnung der Störungstheorie ist die Energie des Grundzustandes des Kristalls

$$E_0 = N E_\mu^0 + \frac{1}{2} \sum_{n,m}' \int |\varphi_n^0|^2 V_{nm} |\varphi_m^0|^2 \, d\tau. \tag{130.4}$$

Ein Molekül gehe in den f-ten angeregten Zustand über, die Moleküle seien weit voneinander entfernt. Der angeregte Zustand des Systems wird dann durch die Wellenfunktion

$$\psi_n^f = \varphi_n^f \prod_{m\,(m \neq n)} \varphi_m^0 \tag{130.5}$$

beschrieben. Werden die Moleküle so weit angenähert, wie es ihrer normalen Lage im Kristall entspricht, dann ist die Anregung nicht mehr auf ein Molekül lokalisiert. Die Wellenfunktion des angeregten Kristallzustandes (entsprechend der f-ten Anregung eines einzelnen Moleküls kann als Linearkombination der Zustände (130.5) geschrieben werden:

$$\Phi^f = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n b_n \psi_n^f. \tag{130.6}$$

$N^{-1}|b_n|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß das Molekül n bei der gegebenen Anordnung der Moleküle im Kristall angeregt ist.

Wir setzen (130.6) in (130.1) ein, multiplizieren mit ψ_m^{*f}, integrieren über die inneren Variablen der Moleküle und erhalten ein algebraisches Gleichungssystem für die Koeffizienten b_n und die Energie des Kristalls:

$$\sum_n' M_{mn} b_n - \varepsilon^f b_m = 0. \tag{130.7}$$

Die Summation läuft hier über alle Moleküle bis auf das m-te. Das Matrixelement

$$M_{mn} = \int \varphi_m^{*f} \varphi_n^{*0} V_{nm} \varphi_m^0 \varphi_n^f \, d\tau \tag{130.8}$$

bestimmt den Austausch der Anregungen zwischen dem n-ten und dem m-ten Molekül:

$$E^f = \varepsilon^f + E^f_\mu + \sum_n{}' \Big\{E^0_\mu + \int |\varphi^f_m|^2 V_{n,m} |\varphi^0_n|^2 \, d\tau + \\ + \frac{1}{2} \sum_{m'} \int |\varphi^0_{m'}|^2 V_{nm'} |\varphi^0_n|^2 \, d\tau\Big\}, \qquad n, m' \neq m. \tag{130.9}$$

Von (130.9) subtrahieren wir die Energie des normalen Zustands (130.4) und erhalten als Anregungsenergie des Kristalls

$$\Delta E = \Delta E^f_\mu + D + \varepsilon^f, \tag{130.10}$$

wobei ΔE^f_μ die Anregungsenergie eines Moleküls ist. Die Größe

$$D = \sum_n{}' \Big\{\int |\varphi^f_m|^2 V_{nm} |\varphi^0_n|^2 \, d\tau - \int |\varphi^0_m|^2 V_{nm} |\varphi^0_n|^2 \, d\tau\Big\} \tag{130.11}$$

ist die Differenz der Wechselwirkungsenergie des m-ten Moleküls mit allen anderen Molekülen im angeregten und im normalen Zustand.

Die Anregungsenergie des Kristalls ΔE unterscheidet sich also von der Anregungsenergie eines Moleküls ΔE_μ durch die beiden Glieder D und ε^f. Zur Berechnung von ε^f hat man das Gleichungssystem (130.7) zu lösen. Wegen der Translationssymmetrie des Kristalls kann man

$$b_n = e^{ikna} \tag{130.12}$$

schreiben, wobei die Wellenzahl k die N diskreten Werte

$$k = \frac{2\pi\nu}{Na} \tag{130.13}$$

annimmt; ν sind ganze Zahlen im Intervall $-\frac{N}{2} < \nu \leqq \frac{N}{2}$. Einsetzen von (130.12) in (130.7) ergibt

$$\varepsilon^f = \varepsilon^f(k) = \sum_n{}' M_{mn} e^{ika(n-m)}. \tag{130.14}$$

Nimmt man nur die Matrixelemente für die Übertragung der Wechselwirkung zwischen benachbarten Molekülen mit und setzt

$$M_{m,\,m+1} = M_{m-1,\,m} = M, \tag{130.15}$$

so wird aus (130.14) einfach

$$\varepsilon^f(k) = 2M \cos ka. \tag{130.16}$$

Nach (130.14) wird aus jedem angeregten Zustand eines isolierten Moleküls im Molekülkristall ein Band von Anregungszuständen, das so viele Unterniveaus enthält, wie Moleküle im Kristall vorhanden sind. Jedes Unterniveau wird durch einen bestimmten Wert der Wellenzahl k festgelegt (s. (130.13)).

Die erhaltenen Ergebnisse kann man leicht auf dreidimensionale Kristalle verallgemeinern. Eine Elementarzelle des Kristalls enthalte ein Molekül (der Fall

mehrerer Moleküle wird in [101] behandelt). Die angeregten Zustände werden über die Formel (130.10) durch den Quasiimpuls $\hbar\mathfrak{k}$ bestimmt, wenn

$$\varepsilon^f(\mathfrak{k}) = \sum_{\mathfrak{n}} M_{\mathfrak{m}\mathfrak{n}} e^{i\mathfrak{k}(\mathfrak{n}-\mathfrak{m})}, \tag{130.17}$$

$$\mathfrak{n} = \sum_i n_i a_i, \quad i = 1, 2, 3$$

ist; der Wellenzahlvektor ist

$$\mathfrak{k} = \sum_i \frac{2\pi}{N_i} \mathfrak{b}_i \nu_i, \qquad -\frac{N_i}{2} < \nu_i \leqq \frac{N_i}{2},$$

wobei $\mathfrak{b}_i$ die Basisvektoren des reziproken Gitters und $N_1 N_2 N_3$ die Zahl der Moleküle im Kristall sind.

In einem einfachen kubischen Kristall ist, wenn man nur die Übertragung der Anregungsenergie auf die nächsten Nachbarn beachtet,

$$\varepsilon^f(\mathfrak{k}) = 2M \sum_i \cos k_i a. \tag{130.17a}$$

Für kleine ka wird

$$\varepsilon^f(\mathfrak{k}) = 6M - Ma^2k^2. \tag{130.17b}$$

Zu jedem Quasiimpuls $\mathfrak{k}$ und der Energie (130.17) im Kristall gehört die Wellenfunktion

$$\Phi_{\mathfrak{k}}^f = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathfrak{n}} \varphi_{\mathfrak{n}}^f e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{n}}. \tag{130.18}$$

Diese Anregungszustände des Kristalls heißen *Exzitonenanregungen*. Es ist wesentlich, daß die Exzitonenanregungen nicht von der Übertragung eines Elektrons von einem Molekül zu einem anderen begleitet werden. Für kleine ka-Werte kann man die Exzitonenanregungen als Quasiteilchen — *Exzitonen* — mit der effektiven Masse

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2a^2M}$$

auffassen.

Zur Bestimmung der Auswahlregeln für die Übergänge aus dem Grundzustand Φ_0 in den angeregten Zustand $\Phi_{\mathfrak{k}}^f$ infolge von Lichteinwirkung hat man das Matrixelement

$$B_{\mathfrak{k}0} = \langle \Phi_{\mathfrak{k}}^f | e^{i\mathfrak{Q}\mathfrak{r}} (\mathfrak{A}_0 \nabla) | \Phi_0 \rangle$$

zu berechnen; darin sind $\nabla = \sum_{\mathfrak{n}} \nabla_{\mathfrak{n}}$, $\mathfrak{Q}$ der Wellenzahlvektor der Lichtwelle und $\mathfrak{A}_0$ die Amplitude des Vektorpotentials. Wir setzen die Wellenfunktionen (130.3) und (130.18) ein und formen das Matrixelement um in

$$B_{\mathfrak{k}0} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathfrak{n}} e^{i(\mathfrak{Q}-\mathfrak{k})\mathfrak{n}} \int \varphi_{\mathfrak{n}}^{*f} e^{+i\mathfrak{Q}\mathfrak{r}_{\mathfrak{n}}} (\mathfrak{A}_0 \nabla_{\mathfrak{n}})\, \varphi_{\mathfrak{n}}^0 \, d\tau_{\mathfrak{n}}. \tag{130.19}$$

$\mathfrak{r}_{\mathfrak{n}}$ ist die Koordinate des Elektrons im $\mathfrak{n}$-ten Atom. Die Integrale in (130.19) entsprechen den Matrixelementen für die Übergänge in einem isolierten Molekül. Da

alle Moleküle gleich sind, hängen diese Integrale nicht von der Nummer des Moleküls ab und sind

$$B_{\mathfrak{k}0} = \frac{1}{\sqrt{N}} \int \varphi_{\mathfrak{n}}^{*f} e^{i\mathfrak{Q}\mathfrak{r}_{\mathfrak{n}}} (\mathfrak{A}_0 \nabla_{\mathfrak{n}})\, \varphi_{\mathfrak{n}}^0 \, d\tau_{\mathfrak{n}} \sum_{\mathfrak{n}} e^{i(\mathfrak{Q}-\mathfrak{k})\,\mathfrak{n}}. \tag{130.19a}$$

Aus (130.19a) folgt: In einem idealen Molekülkristall mit fixierten Molekülen sind nur dann Übergänge unter Lichteinwirkung möglich, wenn die Auswahlregeln

$$\mathfrak{k} = \mathfrak{Q} \tag{130.20}$$

erfüllt sind. Diese Auswahlregeln sind der Impulssatz bei der Absorption und Emission von Licht. Obwohl das Band der Exzitonenanregungen relativ breit ist, werden von Licht nur solche Exzitonen angeregt, deren Wellenzahlvektoren $\mathfrak{k}$ die Bedingung (130.20) erfüllen.

Es gilt $Q = 2\pi/\lambda$ mit der Lichtwellenlänge λ und $k \sim 1/a$ mit der Gitterkonstanten a; Q ist daher rund 10^3mal kleiner als k. Man kann daher die Bedingung (130.20) durch die genäherte Gleichung $k \approx 0$ ersetzen.

In realen Kristallen kann die Auswahlregel (130.20) wegen der Inhomogenitäten und der Defekte des Gitters verletzt sein. Außerdem muß man die Gitterschwingungen beachten. Gleichzeitig mit der Exzitonenanregung können auch Phononen mit den Wellenzahlvektoren $\mathfrak{q}$ absorbiert und emittiert werden. In diesem Falle lautet die Auswahlregel

$$\mathfrak{k} = \mathfrak{Q} \pm \mathfrak{q}. \tag{130.21}$$

Nach der Auswahlregel (130.21) können fast alle Exzitonenzustände des Kristalls angeregt werden. Infolgedessen sind die Absorptionsbanden der Molekülkristalle relativ breit und kompliziert. Die Theorie der Exzitonen mit Einschluß der Gitterschwingungen ist in den Arbeiten [102] entwickelt worden. Neuere Arbeiten über die Theorie der Exzitonenzustände in Festkörpern sind in den Übersichtsartikeln von Tanaka und McClure [103] dargelegt.

XIV. ZWEITE QUANTISIERUNG EINES SYSTEMS AUS GLEICHARTIGEN BOSONEN

§ 131. Besetzungszahldarstellung für einen harmonischen Oszillator

In Kapitel IV haben wir verschiedene Darstellungen der Wellenfunktionen und der Operatoren in der Quantenmechanik untersucht. Beim Studium von Systemen aus sehr vielen Teilchen ist es nützlich, eine neue Darstellung zu verwenden — die *Quantenzahl-* oder *Besetzungszahldarstellung*. Die Untersuchung quantenmechanischer Systeme in der Besetzungszahldarstellung steht sehr häufig im Zusammenhang mit der *Methode der zweiten Quantisierung*. Bei der Methode der zweiten Quantisierung wird das System der Teilchen als ein Feld beschrieben, die Teilchen werden als Quanten eines Feldes angesehen. Die Wechselwirkung zwischen den Teilchen wird durch andere Felder realisiert, deren Quanten andere Teilchen sind. Die Felder der betreffenden Teilchen werden als dynamische Variable aufgefaßt. Sie sind Funktionen der drei Ortskoordinaten und der Zeit. Diese Koordinaten legen die Punkte im Raum fest und sind nicht die Koordinaten der Teilchen. Da die Teilchen als Quanten eines Feldes angesehen werden, ist die Methode der zweiten Quantisierung besonders zur Untersuchung von Systemen mit veränderlicher Teilchenzahl geeignet, d. h. von Systemen, in denen sich die Teilchen ineinander umwandeln. Diese Methode erleichtert auch das Studium von Systemen aus sehr vielen gleichen stabilen Teilchen beträchtlich.

Wir wollen uns mit der Besetzungszahldarstellung am eindimensionalen harmonischen Oszillator vertraut machen. An diesem einfachen Beispiel werden wir eine Reihe von Begriffen der Besetzungszahldarstellung kennenlernen.

In § 33 haben wir gesehen, daß man den Hamilton-Operator für einen harmonischen Oszillator in der Form

$$\boldsymbol{H}(\xi) = \frac{\hbar\omega}{2}\left(\xi^2 - \frac{d^2}{d\xi^2}\right) = \frac{\hbar\omega}{2}\,(\xi^2 + \boldsymbol{p}_\xi^2) \tag{131.1}$$

mit der dimensionslosen Variablen ξ schreiben kann. ξ hängt mit der Teilchenmasse m, der Kreisfrequenz ω und der Koordinate x folgendermaßen zusammen:

$$\xi = x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}.$$

Die Eigenwerte und die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \qquad \psi_n(\xi)$$

werden durch eine Quantenzahl n bestimmt, die alle positiven ganzen Zahlen 0, 1, ... annimmt. In § 33 ist auch gezeigt worden, daß man statt des Ortsoperators $\xi = \xi$ und des Impulsoperators $\boldsymbol{p}_\xi = -\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial \xi}$ die beiden anderen Operatoren

$$\boldsymbol{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi + \frac{\partial}{\partial \xi}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi + \mathrm{i}\boldsymbol{p}_\xi), \tag{131.2}$$

$$\boldsymbol{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi - \frac{\partial}{\partial \xi}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi - \mathrm{i}\boldsymbol{p}_\xi) \tag{131.3}$$

einführen kann, die die Vertauschungsregeln

$$[\boldsymbol{a}, \boldsymbol{a}^\dagger] = \boldsymbol{a}\boldsymbol{a}^\dagger - \boldsymbol{a}^\dagger\boldsymbol{a} = 1 \tag{131.4}$$

erfüllen.

Mit Hilfe von (131.2) und (131.3) kann man den Hamilton-Operator (131.1) durch die neuen Operatoren ausdrücken:

$$\boldsymbol{H} = \frac{\hbar\omega}{2}(\boldsymbol{a}\boldsymbol{a}^\dagger + \boldsymbol{a}^\dagger\boldsymbol{a}) = \hbar\omega\left(\boldsymbol{a}^\dagger\boldsymbol{a} + \frac{1}{2}\right). \tag{131.5}$$

Alle anderen Operatoren für den harmonischen Oszillator sind Funktionen von ξ und $-\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial \xi}$, daher kann man auch sie mit Hilfe von (131.2) und (131.3) durch die Operatoren $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{a}^\dagger$ ausdrücken. Insbesondere sind

$$\xi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\boldsymbol{a} + \boldsymbol{a}^\dagger), \qquad \frac{\partial}{\partial \xi} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\boldsymbol{a} - \boldsymbol{a}^\dagger). \tag{131.6}$$

Wie in § 33 gezeigt worden ist, wird die Anwendung der Operatoren $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{a}^\dagger$ auf die Wellenfunktionen ψ_n durch die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{a}\psi_n &= \sqrt{n}\,\psi_{n-1}, \\ \boldsymbol{a}^\dagger\psi_n &= \sqrt{n+1}\,\psi_{n+1} \end{aligned}\right\} \tag{131.7}$$

beschrieben. Die Angabe der Quantenzahl n legt den Zustand des Oszillators vollständig fest. Wir wollen die Einquanten-Anregung für $n = 1$ Einphononen-Anregung nennen, $n = 2$ Zweiphononen-Anregung usw., oder mit anderen Worten, wir werden jedes Quant bei der Anregung der Oszillatorschwingungen ein *Phonon* nennen. In dieser Ausdrucksweise ist die Quantenzahl n die Zahl der Phononen in dem betreffenden Zustand. Jedes Phonon hat die Energie $\hbar\omega$. Im Zustand ψ_n sind n Phononen mit der Energie $n\hbar\omega$ vorhanden. Dieser Zustand wird durch die Funktion $|n\rangle$ beschrieben, die wir als Funktion der unabhängigen Veränderlichen n, der Phononenzahl in dem betreffenden Zustand, auffassen wollen. Die Operatoren $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{a}^\dagger$ wirken folgendermaßen auf diese Funktion:

$$\boldsymbol{a}|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle, \quad \boldsymbol{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle. \tag{131.8}$$

Diese Darstellung der Funktionen und Operatoren heißt Quantenzahl- oder Besetzungszahldarstellung. Die Operatoren $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{a}^\dagger$ wirken auf die Besetzungs-

zahlen n (Phononenzahlen). Der Operator $\boldsymbol{a}$ verringert die Phononenzahl um 1 und wird als *Vernichtungsoperator* der Phononen bezeichnet. Der Operator $\boldsymbol{a}^\dagger$ vergrößert die Phononenzahl um 1 und heißt *Erzeugungsoperator* der Phononen. Die Operatoren $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{a}^\dagger$ werden durch die Beziehungen (131.4) und (131.8) vollständig bestimmt. Die konkrete Gestalt dieser Operatoren ist unwesentlich.

Unter Verwendung von (131.8) können wir zeigen, daß die Anwendung des Operators $\boldsymbol{n} = \boldsymbol{a}^\dagger \boldsymbol{a}$ auf die Funktion $|n\rangle$ die Multiplikation dieser Funktion mit n bedeutet. Anders gesagt, ist der Operator für die Phononenzahl $\boldsymbol{n}$ in der Besetzungszahldarstellung diagonal, und seine Eigenwerte sind die Phononenzahlen in den betreffenden Zuständen. Da der Hamilton-Operator (131.5) nur den Operator $\boldsymbol{n} = \boldsymbol{a}^\dagger\boldsymbol{a}$ enthält, ist er in der Besetzungszahldarstellung diagonal, und seine Eigenwerte $E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$ sind die Energie des Systems.

Die Eigenfunktion des Grundzustandes (Zustand ohne Phononen) in der Besetzungszahldarstellung sei $|0\rangle$. Durch n-malige Anwendung des Erzeugungsoperators $\boldsymbol{a}^\dagger$ kann man die Wellenfunktion des Zustandes mit n Phononen erzeugen:

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\boldsymbol{a}^\dagger)^n |0\rangle. \tag{131.9}$$

Man setzt in der Besetzungszahldarstellung gewöhnlich $|0\rangle = 1$. Die durch (131.9) definierte Funktion $|n\rangle$ ist dann ebenfalls auf 1 normiert. Der Grundzustand des Systems, der durch die Funktion $|0\rangle$ beschrieben wird, ist der *Vakuumzustand.* Man kann den Vakuumzustand durch die Bedingung

$$\boldsymbol{a}|0\rangle = 0$$

definieren, d. h., die Anwendung des Vernichtungsoperators auf den Vakuumzustand ergibt 0. Die Energie des Vakuumzustandes ist $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$.

Die Besetzungszahldarstellung ist also die Beschreibung der Oszillatorschwingungen in der Sprache der Anregungsquanten, der Phononen. Alle Phononen sind in diesem Falle gleich, und ein Zustand ist durch die Angabe der Phononenzahl eindeutig festgelegt. Die Wellenfunktion in der Besetzungszahldarstellung hängt nur von einer Veränderlichen ab — von der Phononenzahl.

Ersetzt man im Hamilton-Operator (131.1) die Operatoren ξ und $\boldsymbol{p}_\xi$ durch die klassischen Größen, so erhält man die Hamilton-Funktion der klassischen Mechanik

$$H_{\text{kl}} = \frac{\hbar\omega}{2}(\xi^2 + p_\xi^2),$$

wobei ξ und p_ξ reelle kanonisch konjugierte Variable sind. Gehen wir von diesen reellen Veränderlichen zu den komplexen Veränderlichen

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi - \mathrm{i}p_\xi), \qquad a^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi + \mathrm{i}p_\xi) \tag{131.10}$$

über, dann wird aus der Hamilton-Funktion

$$H_{\text{kl}} = \hbar\omega a a^* = \hbar\omega a^* a.$$

Beim Übergang von der klassischen Hamilton-Funktion zum Hamilton-Operator (131.5) der Quantenmechanik sind in der symmetrisierten Hamilton-Funktion

$$H_{\mathrm{kl}} = \frac{\hbar\omega}{2}(aa^* + a^*a) \tag{131.11}$$

die komplexen Größen a und a^* durch die Operatoren $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{a}^\dagger$ zu ersetzen, die die Vertauschungsregeln (131.4) erfüllen. Durch dieses Verfahren erhalten wir sofort den Hamilton-Operator in der Besetzungszahldarstellung. Dieser Übergang von der klassischen Hamilton-Funktion zum quantenmechanischen Operator wird als *zweite Quantisierung* bezeichnet. Diese Quantisierung ist mit der üblichen Quantisierung identisch, bei der in der Ortsdarstellung die Koordinaten und die dazu kanonisch konjugierten Impulse durch die entsprechenden Operatoren ersetzt werden.

Die Operatoren des harmonischen Oszillators in der Besetzungszahldarstellung kann man als unendliche Matrizen schreiben. Zum Beispiel sind die nicht-hermiteschen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

$$\boldsymbol{a} = \begin{vmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & . & & . \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & . & . \\ . & & 0 & \sqrt{3} & 0 & . \\ . & & & 0 & & . \\ . & & & & & . \end{vmatrix}, \quad \boldsymbol{a}^\dagger = \begin{vmatrix} 0 & 0 & & & & . \\ \sqrt{1} & 0 & . & & & . \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & . & & . \\ & 0 & \sqrt{3} & 0 & & . \\ & & & & & . \end{vmatrix}.$$

In dieser Darstellung ist deutlich zu sehen, daß die Operatoren $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{a}^\dagger$ zueinander hermitesch konjugiert sind. Der Operator für die Phononenzahl wird durch eine Diagonalmatrix dargestellt:

$$\boldsymbol{n} \equiv \boldsymbol{a}^\dagger\boldsymbol{a} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & . & \\ 0 & 1 & 0 & & \\ 0 & 0 & 2 & . & \\ . & . & . & . & . \end{pmatrix}. \tag{131.12}$$

Die Wellenfunktionen der stationären Zustände sind einspaltige Matrizen:

$$|0\rangle = \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ . \\ . \\ . \end{vmatrix}, \quad |1\rangle = \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ . \\ . \\ . \end{vmatrix}, \quad |2\rangle = \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ . \\ . \end{vmatrix} \quad \text{usw.}$$

Wir wollen jetzt ein System aus zwei gleichen harmonischen Oszillatoren betrachten, die miteinander wechselwirken. Die Wechselwirkungsenergie sei dem

Produkt der Verschiebungen aus den Ruhelagen proportional. Der Hamilton-Operator kann in der Form

$$\boldsymbol{H}(\xi_1\xi_2) = \boldsymbol{H}(\xi_1) + \boldsymbol{H}(\xi_2) + \frac{\lambda\hbar}{m\omega}\,\xi_1\xi_2, \tag{131.13}$$

mit

$$\xi_1 = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\,x_1, \quad \xi_2 = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\,x_2,$$

$$\boldsymbol{H}(\xi_1) = \frac{\hbar\omega}{2}\left(\xi_1^2 - \frac{\partial^2}{\partial\xi_1^2}\right), \quad \boldsymbol{H}(\xi_2) = \frac{\hbar\omega}{2}\left(\xi_2^2 - \frac{\partial^2}{\partial\xi_2^2}\right)$$

geschrieben werden. Mit Hilfe der Beziehungen

$$\eta_1 = \sqrt{\frac{\omega_1}{2\omega}}\,(\xi_1 + \xi_2), \quad \eta_2 = \sqrt{\frac{\omega_2}{2\omega}}\,(\xi_1 - \xi_2)$$

und

$$\omega_1^2 = \omega^2 + \frac{\lambda}{m}, \quad \omega_2^2 = \omega^2 - \frac{\lambda}{m}$$

gehen wir im Operator (131.13) zu neuen (Normal-)Koordinaten über. In den neuen Veränderlichen zerfällt der Operator (131.13) in eine Summe zweier Operatoren, die zu zwei effektiven, nicht wechselwirkenden Oszillatoren mit den Frequenzen ω_1 und ω_2 gehören:

$$\boldsymbol{H}(\eta_1\eta_2) = \frac{\hbar\omega_1}{2}\left(\eta_1^2 - \frac{\partial^2}{\partial\eta_1^2}\right) + \frac{\hbar\omega_2}{2}\left(\eta_2^2 - \frac{\partial^2}{\partial\eta_2^2}\right). \tag{131.13a}$$

Der Übergang zum Hamilton-Operator in der Besetzungszahldarstellung erfolgt, indem man durch die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{A}_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\eta_1 + \frac{\partial}{\partial\eta_1}\right), & \boldsymbol{A}_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\eta_2 + \frac{\partial}{\partial\eta_2}\right), \\ \boldsymbol{A}_1^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\eta_1 - \frac{\partial}{\partial\eta_1}\right), & \boldsymbol{A}_2^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\eta_2 - \frac{\partial}{\partial\eta_2}\right) \end{aligned}\right\} \tag{131.14}$$

Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für die Phononen vom Typ $\hbar\omega_1$ und $\hbar\omega_2$ einführt. In der Besetzungszahldarstellung ist also der Hamilton-Operator des Systems diagonal:

$$\boldsymbol{H} = \hbar\omega_1\boldsymbol{A}_1^\dagger\boldsymbol{A}_1 + \hbar\omega_2\boldsymbol{A}_2^\dagger\boldsymbol{A}_2 + \frac{\hbar}{2}\,(\omega_1 + \omega_2).$$

Die stationären Zustände des Systems werden durch die Wellenfunktionen $|N_1N_2\rangle$ zu den Energien

$$E = \hbar\omega_1 N_1 + \hbar\omega_2 N_2 + \frac{\hbar}{2}\,(\omega_1 + \omega_2)$$

beschrieben; dabei sind N_1 und N_2 die Eigenwerte der Teilchenzahloperatoren für die beiden Phononensorten $\boldsymbol{A}_1^\dagger\boldsymbol{A}_1$ und $\boldsymbol{A}_2^\dagger\boldsymbol{A}_2$. Die Operatoren (131.14) gehorchen

den Vertauschungsregeln

$$[\boldsymbol{A}_1, \boldsymbol{A}_2] = [\boldsymbol{A}_1^\dagger, \boldsymbol{A}_2^\dagger] = 0, \quad [\boldsymbol{A}_i, \boldsymbol{A}_l^\dagger] = \delta_{il}, \quad i, l = 1, 2 \ldots \tag{131.15}$$

Die Phononenanregungen entsprechend den stationären Zuständen $|N_1 N_2\rangle$ bedeuten eine Anregung des ganzen Systems, d. h. eine gleichzeitige Anregung beider Oszillatoren. Zum Beispiel beschreibt der Zustand $|10\rangle$ eine Einphononen-Anregung beider Oszillatoren mit der Anregungsenergie $\hbar\omega_1$.

Will man die Quantenanregungen der einzelnen Oszillatoren verfolgen, so kann man zur Besetzungszahldarstellung übergehen, indem man die Operatoren

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{a}_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi_1 + \frac{\partial}{\partial \xi_1}\right), \quad \boldsymbol{a}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi_2 + \frac{\partial}{\partial \xi_2}\right), \\ \boldsymbol{a}_1^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi_1 - \frac{\partial}{\partial \xi_1}\right), \quad \boldsymbol{a}_2^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi_2 - \frac{\partial}{\partial \xi_2}\right) \end{aligned}\right\} \tag{131.16}$$

einführt, die den Vertauschungsregeln

$$[\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2] = [\boldsymbol{a}_1^\dagger, \boldsymbol{a}_2^\dagger] = 0, \quad [\boldsymbol{a}_i, \boldsymbol{a}_l^\dagger] = \delta_{il}, \quad i, l = 1, 2$$

genügen. In diesem Falle ist der Hamilton-Operator des Systems

$$\boldsymbol{H} = \hbar\omega(\boldsymbol{a}_1^\dagger\boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}_2^\dagger\boldsymbol{a}_2 + 1) + \frac{\hbar\lambda}{2\,m\omega}\,[\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2 + \boldsymbol{a}_1^\dagger\boldsymbol{a}_2^\dagger + \boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2^\dagger + \boldsymbol{a}_1^\dagger\boldsymbol{a}_2]\,. \tag{131.17}$$

Dieser Operator ist in den Phononenzahlen n_1 und n_2 nicht diagonal. n_1 und n_2 sind die Eigenwerte der Operatoren $\boldsymbol{a}_1^\dagger\boldsymbol{a}_1$ und $\boldsymbol{a}_2^\dagger\boldsymbol{a}_2$, die die Anregungen der einzelnen Oszillatoren (ohne Wechselwirkung) kennzeichnen. Mit anderen Worten, die Wellenfunktionen

$$|n_1 n_2\rangle = (n_1!\, n_2!)^{-1/2}\,(\boldsymbol{a}_1^\dagger)^{n_1}(\boldsymbol{a}_2^\dagger)^{n_2}|0\rangle$$

sind keine Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}$. War zu einer gewissen Anfangszeit ein Oszillator angeregt, zum Beispiel $n_1 = 1$, $n_2 = 0$, dann geht das System nach einer gewissen Zeit in den Zustand $n_1 = 0$, $n_2 = 1$ über, danach wieder in den Zustand $n_1 = 1$, $n_2 = 0$ usw. In den Zwischenzeiten haben beide Zahlen n_1 und n_2 überhaupt keinen bestimmten Wert. Je kleiner der Parameter λ ist, desto länger wird die Zeit, in der der Anfangszustand erhalten bleibt, daß ein Oszillator unabhängig angeregt ist.

Der Übergang von den Operatoren $\boldsymbol{a}_1, \ldots, \boldsymbol{a}_2^\dagger$ zu den Operatoren $\boldsymbol{A}_1, \ldots, \boldsymbol{A}_2^\dagger$ kann durch diejenige kanonische Transformation erfolgen, die den Hamilton-Operator (131.17) diagonalisiert.

§ 132*. Quantisierung kleiner Gitterschwingungen in Festkörpern. Phononen

Wir wollen kleine Gitterschwingungen in Kristallen untersuchen. Eine Elementarzelle des betrachteten Kristalls sei durch die drei Basisvektoren $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$ und $\mathfrak{a}_3$ gekennzeichnet und enthalte σ Atome. Um Schwierigkeiten im Zusammenhang

mit der Stetigkeit der Wellenzahlvektoren zu vermeiden, stellen wir als Randbedingung eine Periodizitätsforderung mit den großen Perioden $N_1\mathfrak{a}_1$, $N_2\mathfrak{a}_2$, $N_3\mathfrak{a}_3$. Diese Randbedingungen entsprechen einer unendlich häufigen Wiederholung des Grundkristalls in allen Richtungen; der Grundkristall enthält $N = N_1 N_2 N_3$ Elementarzellen und $N\sigma$ Atome.

Die Ruhelagen der Atome im Grundkristall bezeichnen wir durch die Gittervektoren $\mathfrak{n} = \sum_{i=1}^{3} n_i \mathfrak{a}_i$ (Lage der Elementarzelle) und durch die Zahl α (Lage des Atoms in der Elementarzelle). $\xi^x_{\mathfrak{n}\alpha}$ sei die x-Komponente der Verschiebung eines Atoms aus der Ruhelage. Wir beschränken uns in der Entwicklung der potentiellen Energie nach den Verschiebungen auf die quadratischen Glieder und bekommen als Energie kleiner Schwingungen der Atome um die Ruhelage (kleiner Gitterschwingungen)

$$H_{\mathrm{kl}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathfrak{n},\alpha,x} \left\{ M_\alpha (\dot{\xi}^x_{\mathfrak{n}\alpha})^2 + \sum_{\mathfrak{n}'\alpha' x'} \lambda^{xx'}_{\alpha\alpha'}(\mathfrak{n} - \mathfrak{n}')\, \xi^x_{\mathfrak{n}\alpha} \xi^{x'}_{\mathfrak{n}'\alpha'} \right\}. \tag{132.1}$$

Die klassische Bewegungsgleichung ist in diesem Falle

$$M_\alpha \ddot{\xi}^x_{\mathfrak{n}\alpha} + \sum_{\mathfrak{n}'\alpha' x'} \lambda^{xx'}_{\alpha\alpha'}(\mathfrak{n} - \mathfrak{n}')\, \xi^{x'}_{\mathfrak{n}'\alpha'} = 0. \tag{132.2}$$

In den Ausdrücken (132.1) und (132.2) ist M_α die Masse des Atoms an der Stelle α in der Elementarzelle; die Koeffizienten $\lambda^{xx'}_{\alpha\alpha'}(\mathfrak{n} - \mathfrak{n}')$ hängen nur von der Differenz $\mathfrak{n} - \mathfrak{n}'$ ab, aber nicht von $\mathfrak{n}$ und $\mathfrak{n}'$ einzeln. Diese Koeffizienten bilden eine Differenzmatrix in bezug auf n und n'; jedes Element dieser Matrix ist eine endliche Matrix mit den Indizes x und α.

Wegen der Translationssymmetrie des Kristalls kann man die Lösung von (132.2) in der Form

$$\xi_{\mathfrak{n}\alpha}(\mathfrak{q}) = \mathfrak{e}_\alpha(\mathfrak{q}) \exp\{\mathrm{i}(\mathfrak{q}\mathfrak{n} \pm \omega_{\mathfrak{q}} t)\} \tag{132.3}$$

ansetzen. Um die Periodizitätsbedingung (Randbedingung) zu erfüllen, muß man

$$\mathfrak{q} = 2\pi \sum_{i=1}^{3} \frac{\nu_i}{N_i} \mathfrak{b}_i$$

setzen; die $\mathfrak{b}_i$ sind darin die in §§ 114 und 126 definierten reziproken Gittervektoren, die ν_i sind ganze Zahlen aus dem Intervall

$$-\frac{N_i}{2} < \nu_i \leqq \frac{N_i}{2}, \quad i = 1, 2, 3.$$

Der Wellenzahlvektor $\mathfrak{q}$ nimmt also N verschiedene Werte in der ersten Brillouinschen Zone an. Für $N \to \infty$ ändert sich der Vektor $\mathfrak{q}$ stetig. Die Vektoren $\mathfrak{e}_\alpha(\mathfrak{q})$ geben die Schwingungsrichtungen in der fortschreitenden Welle (132.3) mit dem gegebenen Wellenzahlvektor $\mathfrak{q}$ an. Die kartesischen Komponenten dieser Vektoren ergeben sich als Lösungen des Gleichungssystems

$$\sum_{x'\alpha'} L^{xx'}_{\alpha\alpha'}(\mathfrak{q})\, e^{x'}_{\alpha'} - \omega^2_{\mathfrak{q}} M_\alpha e^x_\alpha = 0, \tag{132.4}$$

das durch Einsetzen von (132.3) in (132.2) entsteht. Die Koeffizienten des Gleichungssystems (132.4)

$$L_{\alpha\alpha'}^{xx'}(\mathfrak{q}) \equiv \sum_{\mathfrak{n}'} \lambda_{\alpha\alpha'}^{xx'}(\mathfrak{n}-\mathfrak{n}') \exp\{i\mathfrak{q}(\mathfrak{n}-\mathfrak{n}')\}$$

bilden eine hermitesche Matrix.

Die Quadrate der Eigenfrequenzen der kleinen Gitterschwingungen ergeben sich für jeden Wert des Wellenzahlvektors $\mathfrak{q}$ aus der Lösbarkeitsbedingung des Gleichungssystems (132.4). Diese Bedingung liefert eine Gleichung vom Grade 3σ, wenn 3σ die Zahl der Freiheitsgrade in einer Elementarzelle ist,

$$|L_{\alpha\alpha'}^{xx'}(\mathfrak{q}) - \omega_{\mathfrak{q}}^2 M_\alpha \delta_{xx'}\delta_{\alpha\alpha'}| = 0\,.$$

Alle 3σ Wurzeln dieser Gleichung sind reelle (die Matrix $L_{\alpha\alpha'}^{xx'}$ ist hermitesch) und positive (die Ruhelagen entsprechen Energieminima) Funktionen von $\mathfrak{q}$. Von allen 3σ Frequenzen $\omega_j (j = 1, 2, \ldots, 3\sigma)$ sind drei Frequenzen für $\mathfrak{q} = 0$ gleich Null. Diese Lösungen sind die *akustischen Schwingungszweige.* Für sie werden alle Atome einer Elementarzelle in gleicher Phase verschoben. Die restlichen $3(\sigma - 1)$ Frequenzen sind für $\mathfrak{q} = 0$ von Null verschieden. Diese Lösungen sind die *optischen Schwingungszweige.* Ist pro Elementarzelle nur ein Atom vorhanden ($\sigma = 1$), so gehören alle drei Wurzeln zu den akustischen Zweigen. Sind unter den 3σ Frequenzen einige gleich, so spricht man von einer Entartung.

Zu jeder Frequenz $\omega_j(\mathfrak{q})$ gehört ein bestimmter Satz reeller Vektoren $\mathfrak{e}_{\alpha j}$, der sich als Lösung der homogenen Gleichungen (132.4) ergibt. Wir versehen diese Vektoren mit dem Index j, der 3σ Werte annimmt. Diese Vektoren bilden ein Orthogonalsystem, das man zweckmäßig nach der Vorschrift

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha} \mathfrak{e}_{\alpha j}\mathfrak{e}_{\alpha l} = \delta_{jl} \tag{132.5}$$

normiert. Die elementaren Verschiebungen des Atoms α in der Zelle $\mathfrak{n}$ entsprechend dem j-ten Schwingungszweig für den Wellenzahlvektor $\mathfrak{q}$ sind

$$\xi_{\mathfrak{n}\alpha}^j(\mathfrak{q}) = \mathfrak{e}_{\alpha j}(\mathfrak{q}) \exp\{i(\mathfrak{q}\mathfrak{n} \pm \omega_j(\mathfrak{q})\,t)\}\,.$$

Beliebige Verschiebungen desselben Atoms können als Überlagerung von Elementarverschiebungen zu allen Schwingungszweigen und allen möglichen Wellenzahlvektoren $\mathfrak{q}$ dargestellt werden. Die Elementarverschiebungen $\xi_{\mathfrak{n}\alpha}^j(\mathfrak{q})$ sind als komplexe Größen geschrieben worden. Die Verschiebungen der Atome müssen reelle Größen sein.

Eine beliebige reelle Verschiebung kann man in der Form

$$\xi_{\mathfrak{n}\alpha} = \sum_{j\mathfrak{q}} \left[\frac{\hbar}{2 M_\alpha N \omega_j(\mathfrak{q})}\right]^{1/2} \mathfrak{e}_{\alpha j}(\mathfrak{q}) \{a_{\mathfrak{q}j} e^{i\mathfrak{q}\mathfrak{n}} + a_{\mathfrak{q}j}^* e^{-i\mathfrak{q}\mathfrak{n}}\} \tag{132.6}$$

schreiben. Es ist zweckmäßig, den Normierungsfaktor wie in (132.6) einzuführen. Die Zeitabhängigkeit der Auslenkungen aus der Ruhelage ist in den Koeffizienten $a_{\mathfrak{q}j}$ enthalten, dabei ist

$$\frac{d a_{\mathfrak{q}j}}{dt} = -i\,\omega_j(\mathfrak{q})\, a_{\mathfrak{q}j}\,. \tag{132.7}$$

Jeder Summand in (132.6) stellt eine ebene Welle in Richtung des Wellenzahlvektors $\mathfrak{q}$ dar.

Wir setzen (132.6) in (132.1) ein und berücksichtigen, daß für genügend große N die Gleichung

$$\sum_{\mathfrak{n}} \exp \{i(\mathfrak{q} - \mathfrak{q}') \mathfrak{n}\} = N \delta_{\mathfrak{q}\mathfrak{q}'} \tag{132.8}$$

gilt. So erhalten wir für die Gesamtenergie der Gitterschwingungen

$$H_{\text{kl}} = \frac{1}{2} \sum_{j\mathfrak{q}} \hbar \omega_j(\mathfrak{q}) \{a_{\mathfrak{q}j} a^*_{\mathfrak{q}j} + a^*_{\mathfrak{q}j} a_{\mathfrak{q}j}\}. \tag{132.9}$$

Aus dem Vergleich der Energie (132.9) mit (131.11) ersehen wir, daß man (132.9) als Summe der klassischen Hamilton-Funktionen unabhängiger Oszillatoren für jeden Wert von j und $\mathfrak{q}$ auffassen kann. Die Gesamtzahl dieser Oszillatoren ist $3\sigma N$.

Wie in § 131 ersetzen wir die komplexen Amplituden $a_{\mathfrak{q}j}$ und $a^*_{\mathfrak{q}j}$ durch die Operatoren

$$\boldsymbol{a}_{\mathfrak{q}j}, \boldsymbol{a}^\dagger_{\mathfrak{q}j},$$

die die Vertauschungsrelationen

$$[\boldsymbol{a}_{\mathfrak{q}j}, \boldsymbol{a}_{\mathfrak{q}'j'}] = [\boldsymbol{a}^\dagger_{\mathfrak{q}j}, \boldsymbol{a}^\dagger_{\mathfrak{q}'j'}] = 0, \quad [\boldsymbol{a}_{\mathfrak{q}j}, \boldsymbol{a}^\dagger_{\mathfrak{q}'j'}] = \delta_{\mathfrak{q}\mathfrak{q}'} \delta_{jj'} \tag{132.10}$$

erfüllen, und erhalten den quantenmechanischen Hamilton-Operator in der Besetzungszahldarstellung

$$\boldsymbol{H} = \sum_{\mathfrak{q}j} \hbar \omega_j(\mathfrak{q}) \, \boldsymbol{a}^\dagger_{\mathfrak{q}j} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{q}j} + E_0, \tag{132.11}$$

wobei

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mathfrak{q},j} \hbar \omega_j(\mathfrak{q})$$

die Energie des Grundzustandes ist oder, wie man sie oft nennt, die *Energie des Vakuums*. Normalerweise zählt man die Energie eines Systems von der Energie des Vakuumzustandes an.

$|0\rangle$ sei die Wellenfunktion des Vakuumzustandes. Die Wellenfunktion

$$|1_{\mathfrak{q}j}\rangle = \boldsymbol{a}^\dagger_{\mathfrak{q}j} |0\rangle$$

beschreibt einen Zustand mit einem Phonon — einem Schwingungsquant des j-ten Zweiges mit dem Wellenzahlvektor $\mathfrak{q}$. Die Phononenenergie ist $\hbar\omega_j(\mathfrak{q})$. Jede solche Anregung — jedes Phonon — entspricht einer Schwingung aller Atome im Kristall. Die Phononenanregungen des Kristalls sind mit anderen Worten kollektive Eigenschaften der wechselwirkenden Atome in einem Festkörper.

Ein Zustand mit n Phononen derselben Sorte wird durch die Wellenfunktion

$$|n_{\mathfrak{q}j}\rangle = (n_{\mathfrak{q}j}!)^{-1/2} (\boldsymbol{a}^\dagger_{\mathfrak{q}j})^n |0\rangle$$

beschrieben. Zu diesem Zustand gehört die Phononenenergie $\hbar n_{\mathfrak{q}j} \omega_j(\mathfrak{q})$.

Da die Wellenfunktion des Zustandes mit n gleichen Phononen nur von der Phononenzahl abhängt, ändert sie sich bei der Vertauschung von Phononen nicht

(symmetrische Funktion). Die bei Vertauschung gleicher Teilchen symmetrischen Funktionen beschreiben Bose-Teilchen. Die Elementaranregungen der Gitterschwingungen in einem Festkörper — die Phononen — sind also Bose-Teilchen oder *Bosonen*. Die Phononen müssen der Bose-Einstein-Statistik gehorchen. In jedem Quantenzustand können beliebig viele Phononen sein.

Im allgemeinen wird der Zustand der Gitterschwingungen im Kristall durch die Zahl der verschiedenen Phononen in diesem Zustand angegeben. Die Wellenfunktion eines solchen Zustandes ist

$$|\ldots n_{\mathfrak{q}j}\ldots\rangle .$$

Bei Festkörpern mit nur einem Atom pro Elementarzelle gehören die Phononenanregungen nur zu den drei akustischen Schwingungszweigen ($j = 1, 2, 3$). Diese werden für jeden Vektor $\mathfrak{q}$ durch die drei aufeinander senkrechten Polarisationsvektoren $\mathfrak{e}_1$, $\mathfrak{e}_2$ und $\mathfrak{e}_3$ festgelegt. In einem isotropen Körper hat einer dieser Vektoren die Richtung des Wellenzahlvektors und gehört zu *longitudinalen Schallwellen*. Die beiden anderen Polarisationsvektoren stehen senkrecht auf $\mathfrak{q}$ und entsprechen zwei *transversalen Schallwellen*.

Bei gegebener Richtung von $\mathfrak{q}$ haben die beiden transversalen Wellen dieselbe Geschwindigkeit, die aber kleiner als die Geschwindigkeit der longitudinalen Welle ist. In einem anisotropen Kristall haben die drei Wellen zu den drei Polarisationsvektoren $\mathfrak{e}_1$, $\mathfrak{e}_2$ und $\mathfrak{e}_3$ für einen bestimmten Ausbreitungsvektor $\mathfrak{q}$ verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeiten. Im allgemeinen liegt dabei kein Polarisationsvektor in der Richtung des Ausbreitungsvektors. Die Schallwellen sind daher weder longitudinal noch transversal. Aber auch in diesen Kristallen kann man die Schallwellen für einige ausgezeichnete Richtungen des Vektors $\mathfrak{q}$ in longitudinale und transversale Wellen einteilen.

Nach (132.6) wird die Verschiebung des Atoms am $\mathfrak{n}$-ten Gitterplatz bei einer Anregung des j-ten Schwingungszweiges für einen Kristall mit einem Atom pro Elementarzelle durch die Formel

$$\xi_{\mathfrak{n}j} = \sqrt{\frac{\hbar}{2MN}} \sum_{\mathfrak{q}} \frac{\mathfrak{e}_j(\mathfrak{q})}{\sqrt{\omega_j(\mathfrak{q})}} \left[a_{\mathfrak{q}j} e^{i\mathfrak{q}\mathfrak{n}} + a^*_{\mathfrak{q}j} e^{-i\mathfrak{q}\mathfrak{n}}\right] \tag{132.12}$$

gegeben, wenn M die Masse des Atoms ist. Der Verschiebungsoperator ergibt sich aus $\xi_{\mathfrak{n}j}$, indem man von den komplexen Amplituden $a_{\mathfrak{q}j}$ und $a^*_{\mathfrak{q}j}$ zu den Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren der Phononen übergeht. Dabei kann der Operator $\boldsymbol{\xi}_{\mathfrak{n}j}$ als Summe zweier Glieder geschrieben werden:

$$\boldsymbol{\xi}_{\mathfrak{n}j} = \boldsymbol{\xi}^{(-)}_{\mathfrak{n}j} + \boldsymbol{\xi}^{(+)}_{\mathfrak{n}j}, \tag{132.13}$$

wobei

$$\boldsymbol{\xi}^{(-)}_{\mathfrak{n}j} = \sqrt{\frac{\hbar}{2MN}} \sum_{\mathfrak{q}} \mathfrak{e}_j(\mathfrak{q})\, \omega_j^{-1/2}(\mathfrak{q})\, \boldsymbol{a}_{\mathfrak{q}j} e^{i\mathfrak{q}\mathfrak{n}} \tag{132.14}$$

dem Vernichtungsoperator der Phononen entspricht und

$$\boldsymbol{\xi}^{(+)}_{\mathfrak{n}j} = \sqrt{\frac{\hbar}{2MN}} \sum_{\mathfrak{q}} \mathfrak{e}_j(\mathfrak{q})\, \omega_j^{-1/2}(\mathfrak{q})\, \boldsymbol{a}^\dagger_{\mathfrak{q}j} e^{-i\mathfrak{q}\mathfrak{n}} \tag{132.15}$$

dem Erzeugungsoperator der Phononen.

Von den Verschiebungsoperatoren für das $\mathfrak{n}$-te Atom im Gitter (132.13) kann man formal zum Operator für eine stetige Verschiebung gelangen — zum *Operator des Verschiebungsfeldes*:

$$\xi_j(\mathfrak{r}) = \xi_j^{(-)}(\mathfrak{r}) + \xi_j^{(+)}(\mathfrak{r}), \tag{132.16}$$

mit

$$\xi_j^{(-)}(\mathfrak{r}) = \sum_{\mathfrak{n}} \xi_{\mathfrak{n}j}^{(-)} \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{n}); \quad \xi_j^{(+)}(\mathfrak{r}) = \sum_{\mathfrak{n}} \xi_{\mathfrak{n}j}^{(+)} \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{n}),$$

oder

$$\xi_j^{(-)}(\mathfrak{r}) = \sum_{\mathfrak{q}} \left[\frac{\hbar}{2\varrho V \omega_j(\mathfrak{q})}\right]^{1/2} \mathfrak{e}_j(\mathfrak{q})\, \boldsymbol{a}_{\mathfrak{q}j} e^{i\mathfrak{q}\mathfrak{r}}, \tag{132.16a}$$

$$\xi_j^{(+)}(\mathfrak{r}) = \sum_{\mathfrak{q}} \left[\frac{\hbar}{2\varrho V \omega_j(\mathfrak{q})}\right]^{1/2} \mathfrak{e}_j(\mathfrak{q})\, \boldsymbol{a}_{\mathfrak{q}j}^{\dagger} e^{-i\mathfrak{q}\mathfrak{r}}, \tag{132.16b}$$

ϱ ist die Dichte, V das Volumen des Festkörpers. Wir verwenden die oben angegebenen Ausdrücke und die Vertauschungsrelationen (132.10) und finden sofort die Vertauschungsrelationen (für feste gleiche Zeit, die nicht explizit geschrieben wird) für die Operatoren des Verschiebungsfeldes (132.16) in verschiedenen Raumpunkten

$$\left.\begin{aligned} [\xi_j(\mathfrak{r}'), \xi_l(\mathfrak{r})] &= \left[\frac{\partial \xi_j(\mathfrak{r}')}{\partial t}, \frac{\partial \xi_l(\mathfrak{r})}{\partial t}\right] = 0, \\ \varrho\left[\xi_j(\mathfrak{r}'), \frac{\partial \xi_l(\mathfrak{r})}{\partial t}\right] &= i\hbar\,\delta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r})\,\delta_{jl}. \end{aligned}\right\} \tag{132.17}$$

Beim Übergang zur quantenmechanischen Beschreibung hat man das klassische Verschiebungsfeld als Operatorfeld aufzufassen, wie wir aus den Vertauschungsregeln (132.17) entnehmen. Zum Verschiebungsoperator $\xi_j(\mathfrak{r})$ im Punkt $\mathfrak{r}$ zur Zeit t gehört der kanonisch konjugierte Operator

$$\vec{\pi}_j(\mathfrak{r}) = \varrho \frac{\partial \xi_j(\mathfrak{r})}{\partial t}.$$

§ 133*. Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den Gitterschwingungen in einem Festkörper

Als Beispiel für die Anwendung der im vorigen Paragraphen erhaltenen Ergebnisse behandeln wir die Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den Gitterschwingungen. Der Einfachheit halber setzen wir voraus, das Gitter enthalte pro Elementarzelle ein Atom.

Sieht man von den Gitterschwingungen ab, so ist die potentielle Energie eines Elektrons im Kristall eine periodische Funktion mit der Periode des Gitters: $V_0(\mathfrak{r}) = \sum_{\mathfrak{n}} W(\mathfrak{r} - \mathfrak{n})$. Infolge der Gitterschwingungen ändern sich die Orte der Atome: $\mathfrak{n} \to \mathfrak{n} + \xi_{\mathfrak{n}}$ mit $\xi_{\mathfrak{n}} = \sum_j \xi_{\mathfrak{n}j}$. Die Verschiebungen $\xi_{\mathfrak{n}j}$ für den j-ten Schwin-

gungszweig sind durch (132.12) gegeben. Bei kleinen Auslenkungen aus der Ruhelage ist die potentielle Energie eines Elektrons

$$V(\mathfrak{r}) = V_0(\mathfrak{r}) + \sum_{\mathfrak{n}} \vec{\xi}_{\mathfrak{n}}\{\nabla_{\mathfrak{n}} W(\mathfrak{r} - \mathfrak{n})\}. \tag{133.1}$$

Der Hamilton-Operator des Systems aus Elektron und Kristall kann also in der Form

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_e + \boldsymbol{H}_w(\mathfrak{r}) + \boldsymbol{H}_s \tag{133.2}$$

geschrieben werden;

$$\boldsymbol{H}_e = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V_0(\mathfrak{r}) \tag{133.3}$$

ist der Hamilton-Operator für ein Elektron der Masse m im periodischen, nicht durch Gitterschwingungen gestörten Kristallfeld;

$$\boldsymbol{H}_w = \sum_{\mathfrak{n}} \vec{\xi}_{\mathfrak{n}}\{\nabla_{\mathfrak{n}} W(\mathfrak{r} - \mathfrak{n})\} = \sum_{j} \int \vec{\xi}_j(\mathfrak{y})\{\nabla_{\mathfrak{y}} W(\mathfrak{r} - \mathfrak{y})\}\, d^3\mathfrak{y} \tag{133.4}$$

ist der Hamilton-Operator für die Wechselwirkung des Elektrons mit den Gitterschwingungen (dabei ist $\vec{\xi}_j(\mathfrak{y}) = \sum_{\mathfrak{n}} \vec{\xi}_{\mathfrak{n}j}(\mathfrak{y} - \mathfrak{n})$, und der Operator $\vec{\xi}_{\mathfrak{n}j}$ wird durch die Gleichung (132.13) definiert);

$$\boldsymbol{H}_s = \frac{1}{2} \sum_{\mathfrak{q}j} \hbar\, \omega_{\mathfrak{q}j} \left(\boldsymbol{a}^{\dagger}_{\mathfrak{q}j} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{q}j} + \frac{1}{2}\right)$$

ist der Hamilton-Operator der Gitterschwingungen.

Ohne Wechselwirkung zwischen Elektron und Gitterschwingungen wird der Zustand des Elektrons im Leitungsband durch die Bloch-Funktion

$$\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) = (N\Omega)^{-1/2}\, e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\, u_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) \tag{133.5}$$

beschrieben, wo N die Zahl der Elementarzellen im Grundkristall, Ω das Volumen einer Elementarzelle, $\hbar\mathfrak{k}$ der Quasiimpuls des Elektrons und $E(\mathfrak{k})$ die Energie des Elektrons für den betreffenden Quasiimpuls ist. Der Einfachheit halber betrachten wir den Fall

$$E(\mathfrak{k}) \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \tag{133.6}$$

m^* ist die effektive Masse des Elektrons im Leitungsband. Dabei haben wir einen konstanten Summanden in der Energie weggelassen, weil wir uns nur für die Energieänderung interessieren werden. Die freien Gitterschwingungen werden nach § 132 durch die Wellenfunktionen $|\ldots n_{\mathfrak{q}j} \ldots\rangle$ beschrieben, d. h. durch die Angabe der Zahl der verschiedenen Phononen in diesem Zustand.

Im Anfangszustand seien $n_{\mathfrak{q}j}$ Phononen vorhanden, und das Elektron habe den Quasiimpuls $\hbar\mathfrak{k}$. Zu diesem Zustand gehört die Wellenfunktion

$$|i\rangle = |n_{\mathfrak{q}j}\rangle\, \psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}).$$

Sehen wir uns die Endzustände an, die aus dem Anfangszustand entstehen, wenn im Kristall noch ein Phonon der Sorte $(\mathfrak{q}, j)$ angeregt wird (d. h., im Endzustand

gibt es $n_{\mathfrak{q}j} + 1$ Phononen und ein Elektron mit dem Quasiimpuls $\hbar\mathfrak{k}'$). Dieser Zustand hat die Wellenfunktion

$$|f\rangle = |n_{\mathfrak{q}j} + 1\rangle\, \psi_{\mathfrak{k}'}(\mathfrak{r}).$$

Nach der Störungstheorie ist die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Zustand $|i\rangle$ in den bestimmten Zustand $|f\rangle$

$$P_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|\boldsymbol{H}_\mathrm{w}|i\rangle|^2\, \delta(E_f - E_i), \tag{133.7}$$

wenn

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + n_{\mathfrak{q}j}\hbar\omega_j(\mathfrak{q})$$

die auf den Vakuumzustand bezogene Anfangsenergie und

$$E_f = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m^*} + (n_{\mathfrak{q}j} + 1)\, \hbar\omega_j(\mathfrak{q})$$

die Energie des Endzustandes ist. Die δ-Funktion in (133.7) bedeutet, daß bei diesem Übergang der Energiesatz erfüllt ist:

$$E_f - E_i = \frac{\hbar^2}{2m^*}(k'^2 - k^2) + \hbar\omega_j(\mathfrak{q}) = 0. \tag{133.8}$$

Zur Berechnung der Emissionswahrscheinlichkeit eines Phonons ist das Matrixelement in (133.7) auszuwerten. Wir benutzen die Ausdrücke (133.4) und (133.5) und bringen das Matrixelement in die Form

$$\langle f|\boldsymbol{H}_\mathrm{w}|i\rangle = \left\langle n_{\mathfrak{q}j} + 1 \left| \frac{1}{V} \sum_j \int \boldsymbol{\xi}_j(\mathfrak{y}) \{\nabla_\mathfrak{y} F(\mathfrak{y})\}\, \mathrm{d}^3\mathfrak{y} \right| n_{\mathfrak{q}j}\right\rangle. \tag{133.9}$$

Darin ist

$$F(\mathfrak{y}) = \int \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}')\mathfrak{r}}\, u_{k'}^*(\mathfrak{r})\, W(\mathfrak{r} - \mathfrak{y})\, u_\mathfrak{k}(\mathfrak{r})\, \mathrm{d}^3\mathfrak{r}$$

eine Funktion mit gleichen Werten auf gegenüberliegenden Flächen des Parallelepipeds, das das Grundvolumen $V = N\Omega$ begrenzt. Wir integrieren in (133.9) partiell und bekommen

$$\langle f|\boldsymbol{H}_\mathrm{w}|i\rangle = -\left\langle n_{\mathfrak{q}j} + 1 \left| \frac{1}{V} \sum_j \int \{\nabla_\mathfrak{y} \boldsymbol{\xi}_j(\mathfrak{y})\}\, F(\mathfrak{y})\, \mathrm{d}^3\mathfrak{y} \right| n_{\mathfrak{q}j}\right\rangle. \tag{133.10}$$

Die Phononenzahl ist im Endzustand um 1 größer als im Anfangszustand. Man braucht daher im Operator $\boldsymbol{\xi}_j(\mathfrak{y})$ (132.16) nur den Teil zu nehmen, der die Erzeugungsoperatoren enthält. Dabei ist

$$\sum_j \nabla_\mathfrak{y} \boldsymbol{\xi}_j(\mathfrak{y}) = -\mathrm{i}\left[\frac{\hbar}{2NM}\right]^{1/2} \sum_{j\mathfrak{q}\mathfrak{n}} \frac{\mathfrak{q}\mathfrak{e}_j(\mathfrak{q})}{\sqrt{\omega_{\mathfrak{q}j}}}\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathfrak{q}\mathfrak{n}}\, \boldsymbol{a}_{\mathfrak{q}j}^\dagger\, \delta(\mathfrak{y} - \mathfrak{n}). \tag{133.11}$$

In isotropen Kristallen entspricht von den drei akustischen Schwingungszweigen ein Zweig longitudinalen Schallwellen. Für diesen Schwingungszweig ist der Polarisationsvektor parallel zum Wellenzahlvektor $\mathfrak{q}$, das haben wir in § 132 besprochen. Aus (133.11) folgt, daß nur die longitudinalen akustischen Wellen mit

dem Elektron wechselwirken. $j = 1$ gehöre zu den longitudinalen akustischen Wellen; (133.11) erhält dann die Gestalt

$$\sum_j \nabla_{\mathfrak{y}} \xi_j(\mathfrak{y}) = -i \sum_{\mathfrak{q}\mathfrak{n}} \left[\frac{\hbar}{2NM\omega_{\mathfrak{q}1}}\right]^{1/2} q e^{-i\mathfrak{q}\mathfrak{n}} \overset{+}{\boldsymbol{a}}_{\mathfrak{q}1} \delta(\mathfrak{y} - \mathfrak{n}).$$

Diesen Ausdruck und $F(\mathfrak{y})$ setzen wir in das Matrixelement (133.10) ein und erhalten (wenn wir den Index 1 weglassen)

$$\langle f|\boldsymbol{H}_{\mathrm{w}}|i\rangle = \mathrm{i}\left[\frac{\hbar}{2NM\omega_{\mathfrak{q}}}\right]^{1/2} q\langle n_{\mathfrak{q}} + 1|\overset{+}{\boldsymbol{a}}_{\mathfrak{q}}|n_{\mathfrak{q}}\rangle \times$$
$$\times \frac{1}{N\Omega} \sum_{\mathfrak{n}} e^{-i\mathfrak{q}\mathfrak{n}} \int e^{i(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}')\mathfrak{r}} u^*_{\mathfrak{k}'}(\mathfrak{r})\, W(\mathfrak{r} - \mathfrak{n})\, u_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r})\, d^3\mathfrak{r}.$$

Wir setzen $\mathfrak{r} = \mathfrak{n} + \vec{\varrho}$, wobei $\vec{\varrho}$ den Ort des Punktes in der $\mathfrak{n}$-ten Elementarzelle festlegt. Auf Grund der Periodizität der Funktionen $u_{\mathfrak{k}}$ können wir das letzte Integral auf ein Integral über eine Elementarzelle zurückführen:

$$\frac{1}{\Omega}\int \ldots d^3\mathfrak{r} = \overline{W} e^{i(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}')\mathfrak{n}},$$

$$\overline{W} = \frac{1}{\Omega}\int u^*_{\mathfrak{k}'}(\vec{\varrho})\, W(\vec{\varrho}) \exp\left(i[\mathfrak{k} - \mathfrak{k}']\vec{\varrho}\right) u_{\mathfrak{k}}(\vec{\varrho})\, d^3\vec{\varrho}.$$

Weiter verwenden wir

$$\langle n_{\mathfrak{q}} + 1|\boldsymbol{a}^{\dagger}_{\mathfrak{q}}|n_{\mathfrak{q}}\rangle = \sqrt{n_{\mathfrak{q}} + 1}$$

und bekommen

$$\langle f|\boldsymbol{H}_{\mathrm{w}}|i\rangle = \mathrm{i}\left[\frac{\hbar(n_{\mathfrak{q}} + 1)}{2NM\omega_{\mathfrak{q}}}\right]^{1/2} \overline{W} q \frac{1}{N} \sum_{\mathfrak{n}} \exp\left\{i(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}' - \mathfrak{q})\,\mathfrak{n}\right\}.$$

Die Summe im letzten Ausdruck ist nur unter der Bedingung

$$\mathfrak{k} - \mathfrak{k}' - \mathfrak{q} = 2\pi\vec{\tau} \tag{133.12}$$

von Null verschieden; $\vec{\tau}$ ist ein reziproker Gittervektor. Die Bedingung (133.12) ist der Erhaltungssatz für die Quasiimpulse des Elektrons und des entstehenden Phonons. Sehen wir uns den Fall $\vec{\tau} = 0$ an, d. h.

$$\mathfrak{k} = \mathfrak{k}' + \mathfrak{q}. \tag{133.13}$$

Gilt die Bedingung (133.13), so ist die Summe $\sum_{\mathfrak{n}} \exp i(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}' - \mathfrak{q})\,\mathfrak{n} = N$ und folglich

$$\langle f|\mathrm{H}_{\mathrm{w}}|i\rangle = \mathrm{i} q \overline{W}\left[\frac{\hbar(n_{\mathfrak{q}} + 1)}{2NM\omega_{\mathfrak{q}}}\right]^{1/2} \delta_{\mathfrak{k},\,\mathfrak{k}'+\mathfrak{q}}. \tag{133.14}$$

Übergänge unter Emission longitudinaler Phononen sind nur möglich, wenn der Energiesatz (133.8) und der Impulssatz (133.12) erfüllt sind. Wir setzen den Wert von $\mathfrak{k}'$ aus (133.13) in (133.8) ein und finden die Gleichung (für $j = 1$)

$$k^2 = (\mathfrak{k} - \mathfrak{q})^2 + 2m^*\hbar^{-1}\omega_{\mathfrak{q}}. \tag{133.15}$$

Wir wollen den einfachsten Fall von Schallschwingungen betrachten. Dabei hängt die Frequenz folgendermaßen von der Wellenzahl q ab:

$$\omega_{\mathfrak{q}} = sq,$$

wobei s die Geschwindigkeit der longitudinalen Schallwellen im Festkörper ist. Durch die Gleichung $\mathfrak{k}\mathfrak{q} = kq\cos\theta$ führen wir den Winkel θ zwischen der Emissionsrichtung des Phonons und dem Impuls des Elektrons im Anfangszustand ein. Man kann nun (133.15) in die Gestalt

$$s = \frac{\hbar}{m^*}\left(k\cos\theta - \frac{q}{2}\right)$$

bringen. Für das Dispersionsgesetz (133.6) ist

$$\frac{\hbar k}{m^*} = v,$$

wenn v die Geschwindigkeit des Elektrons im Anfangszustand ist. Man kann daher die letzte Gleichung, die die Bedingung für die Emission eines Phonons durch das Elektron beinhaltet, umformen in

$$s = v\cos\theta - \frac{\hbar q}{2m^*}. \tag{133.16}$$

Mit denselben Bezeichnungen ist

$$E_f - E_i = \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*} + \hbar q\,(s - v\cos\theta). \tag{133.17}$$

Nach (133.16) emittiert das Elektron nur dann ein Phonon, wenn seine Geschwindigkeit größer als die der longitudinalen Schallwellen im Festkörper ist (das ist eine ähnliche Bedingung wie bei der Tscherenkow-Strahlung). Für $v > s$ kann das Phonon im Winkel θ kleiner als $\theta_{\max}$ emittiert werden; $\theta_{\max}$ wird durch die Bedingung $v\cos\theta_{\max} = s$ festgelegt. Unter Verwendung von (133.17) und (133.14) erhält die Formel (133.7) für die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit in einen bestimmten Endzustand die Form

$$P_{fi} = \frac{\pi q \overline{W}^2(n_{\mathfrak{q}} + 1)}{MNs}\,\delta\left(\hbar q[v\cos\theta - s] - \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*}\right).$$

Die Endzustände liegen im kontinuierlichen Spektrum. Im Grundvolumen V des Kristalls gibt es $\frac{Vq^2\,\mathrm{d}q\,\mathrm{d}o}{(2\pi)^3}$ Phononenzustände mit Wellenzahlvektoren, die in den Raumwinkel do zeigen und in das Intervall $q, q + \mathrm{d}q$ fallen. Der Ausdruck für die Übergänge pro Zeiteinheit, bei denen Phononen in den Raumwinkel do und mit q-Werten im Intervall $q, q + \mathrm{d}q$ emittiert werden, ist

$$\frac{\Omega \overline{W}^2(n_{\mathfrak{q}} + 1)}{2sM(2\pi)^2}\,q^3\,\delta\left(\hbar q[v\cos\theta - s] - \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*}\right)\mathrm{d}q\,\mathrm{d}o.$$

Wir integrieren über q und finden, daß Phononen nur dann in den Raumwinkel do emittiert werden können, wenn $v \cos \theta > s$ ist. Dabei wird

$$\mathrm{d}P(n_\mathfrak{q} + 1 \leftarrow n_\mathfrak{q}) = \frac{\Omega \overline{W}^2(n_\mathfrak{q} + 1)}{sM(2\pi)^2} q^3 \,\mathrm{d}o, \qquad (133.18)$$

mit

$$q = \frac{2m^*}{\hbar}(v \cos \theta - s) > 0.$$

Die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Phonons ist proportional zu $n_\mathfrak{q} + 1$. Es können auch dann Phononen emittiert werden, wenn im Anfangszustand keine vorhanden waren ($n_\mathfrak{q} = 0$). Die aus (133.18) für $n_\mathfrak{q} = 0$ entstehende Übergangswahrscheinlichkeit pro Sekunde ist die Wahrscheinlichkeit für die *spontane Phononenemission.* Der zur Phononenzahl im Anfangszustand proportionale Teil von (133.18) ist die Wahrscheinlichkeit der *induzierten Emission.*

Nimmt man im Operator $\boldsymbol{H}_\mathrm{w}$ (133.4) auch den Teil des Verschiebungsoperators $\boldsymbol{\xi}_\mathfrak{q}$ mit, der die Phononen vernichtet, dann kann man die Wahrscheinlichkeit derjenigen Übergänge berechnen, bei denen das Elektron ein Phonon absorbiert. Diese Absorption ist nur möglich, wenn der Impulssatz (für $\mathfrak{r} = 0$)

$$\mathfrak{k} - \mathfrak{k}' + \mathfrak{q} = 0$$

und der Energiesatz

$$E_i - E_f = \hbar q(s - v \cos \theta) - \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*} = 0 \qquad (133.19)$$

erfüllt sind. Die Bedingung (133.19) kann für alle Geschwindigkeiten des Elektrons erfüllt werden.

Die Absorptionswahrscheinlichkeit eines Phonons pro Zeiteinheit ist

$$\mathrm{d}P(n_\mathfrak{q} - 1 \leftarrow n_\mathfrak{q}) = \frac{\Omega \overline{W} n_\mathfrak{q}}{2sM(2\pi)^2} q^3 \,\mathrm{d}o,$$

mit

$$q = \frac{2m^*}{\hbar}(-v \cos \theta + s).$$

Diese Wahrscheinlichkeit ist der Phononenzahl im Anfangszustand proportional.

Die oben abgeleiteten Ausdrücke gelten nur für den Fall, daß im Leitungsband ein einziges Elektron vorhanden ist. Falls mehrere Elektronen im Leitfähigkeitsband sind, ist das Pauli-Prinzip zu beachten. Dieses verbietet Übergänge in Zustände, die bereits von anderen Elektronen besetzt sind.

§ 134. Quantisierung des elektromagnetischen Feldes ohne Ladungen

Das elektromagnetische Feld im Vakuum wird in der klassischen Elektrodynamik durch das Vektorpotential $\mathfrak{A}$ beschrieben. $\mathfrak{A}$ genügt der Wellengleichung

$$\nabla^2 \mathfrak{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{A}}{\partial t^2} = 0 \qquad (134.1)$$

und der zusätzlichen Bedingung (Coulomb-Eichung des Potentials)

$$\operatorname{div} \mathfrak{A} = 0, \tag{134.2}$$

die die Transversalität der elektromagnetischen Wellen gewährleistet. Die elektrische und die magnetische Feldstärke ergeben sich aus dem Vektorpotential:

$$\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t}, \quad \mathfrak{H} = \operatorname{rot} \mathfrak{A}. \tag{134.3}$$

Die Energie des Feldes ist durch die Quadrate der Feldstärken gegeben

$$H_{\text{kl}} = \frac{1}{8\pi}\int (\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2)\, d\tau. \tag{134.4}$$

Wir stellen das Vektorpotential $\mathfrak{A}$ als Superposition ebener reeller Wellen dar

$$\mathfrak{A} = \sum_{\alpha}\sum_{\mathfrak{Q}} \mathfrak{e}_{\mathfrak{Q}\alpha}(A_{\mathfrak{Q}\alpha} e^{i\mathfrak{Q}\mathfrak{r}} + A^*_{\mathfrak{Q}\alpha} e^{-i\mathfrak{Q}\mathfrak{r}}). \tag{134.5}$$

Die Bedingung (134.2) ist für $\mathfrak{Q}\mathfrak{e}_{\mathfrak{Q}\alpha} = 0$ erfüllt, d. h., die Polarisationsvektoren müssen senkrecht auf dem Wellenzahlvektor $\mathfrak{Q}$ stehen. Zu jedem Vektor $\mathfrak{Q}$ kann man zwei aufeinander senkrechte Vektoren finden, die diese Bedingung erfüllen. Der Index in (134.5) nimmt also zwei Werte an. Man stellt gewöhnlich eine periodische Randbedingung, damit der Wellenzahlvektor $\mathfrak{Q}$ diskrete Werte hat. Als Grundvolumen wählt man einen Würfel mit der Kantenlänge L. In diesem Falle ist

$$Q_i = \frac{2\pi}{L}\nu_i, \tag{134.6}$$

mit

$$\nu_i = 0, \ \pm 1, \ \ \pm 2, \ldots, \quad i = 1, 2, 3.$$

Die Wellengleichung (134.1) ist erfüllt, wenn die Zeitabhängigkeit der Koeffizienten $A_{\mathfrak{Q}\alpha}$ durch die Gleichung

$$\frac{\partial A_{\mathfrak{Q}\alpha}}{\partial t} = -i\omega_{\mathfrak{Q}} A_{\mathfrak{Q}\alpha}, \quad \omega_{\mathfrak{Q}} = cQ \tag{134.7}$$

bestimmt wird. Mit der Zeitabhängigkeit (134.7) stellt jedes Glied der Summe eine ebene elektromagnetische Welle in Richtung des Wellenzahlvektors $\mathfrak{Q}$ dar.

Mit den Formeln (134.3), (134.5) und (134.7) berechnen wir die elektrische und die magnetische Feldstärke

$$\left.\begin{aligned} \mathscr{E} &= i\sum_{\alpha}\sum_{\mathfrak{Q}} Q\mathfrak{e}_{\mathfrak{Q}\alpha}(A_{\mathfrak{Q}\alpha} e^{i\mathfrak{Q}\mathfrak{r}} - A^*_{\mathfrak{Q}\alpha} e^{-i\mathfrak{Q}\mathfrak{r}}), \\ \mathscr{H} &= i\sum_{\alpha}\sum_{\mathfrak{Q}} [\mathfrak{Q}\times\mathfrak{e}_{\mathfrak{Q}\alpha}](A_{\mathfrak{Q}\alpha} e^{i\mathfrak{Q}\mathfrak{r}} - A_{\mathfrak{Q}\alpha} e^{-i\mathfrak{Q}\mathfrak{r}}). \end{aligned}\right\} \tag{134.8}$$

Diese Ausdrücke setzen wir in (134.4) ein. Bei der Integration über das Grundvolumen L^3 ist

$$\int \exp\{i(\mathfrak{Q}-\mathfrak{Q}')\,\mathfrak{r}\}\, d^3\mathfrak{r} = L^3\delta_{\mathfrak{Q}\mathfrak{Q}'}, \quad \int \exp\{i(\mathfrak{Q}+\mathfrak{Q}')\,\mathfrak{r}\}\, d^3\mathfrak{r} = 0$$

und

$$[\mathfrak{Q}\times\mathfrak{e}_{\mathfrak{Q}\alpha}][\mathfrak{Q}\times\mathfrak{e}_{\mathfrak{Q}\alpha'}] = Q^2\delta_{\alpha\alpha'},$$

und wir erhalten für die Gesamtenergie des Feldes

$$H_{\mathrm{kl}} = \frac{L^3}{4\pi} \sum_{\alpha} \sum_{\mathfrak{Q}} Q^2 (A_{\mathfrak{Q}\alpha} A^*_{\mathfrak{Q}\alpha} + A^*_{\mathfrak{Q}\alpha} A_{\mathfrak{Q}\alpha}). \tag{134.9}$$

In den obigen Ausdrücken geht man zweckmäßig mit Hilfe der Beziehung

$$A_{\mathfrak{Q}\alpha} = \left(\frac{2\pi\hbar c}{QL^3}\right)^{1/2} a_{\mathfrak{Q}\alpha} \tag{134.10}$$

zu den neuen Amplituden $a_{\mathfrak{Q}\alpha}$ über. Die Gesamtenergie und das Vektorpotential erhalten dabei die Gestalt

$$H_{\mathrm{kl}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\mathfrak{Q}} \hbar\omega_{\mathfrak{Q}} (a_{\mathfrak{Q}\alpha} a^*_{\mathfrak{Q}\alpha} + a^*_{\mathfrak{Q}\alpha} a_{\mathfrak{Q}\alpha}), \tag{134.11}$$

$$\mathfrak{A} = \left(\frac{2\pi\hbar c}{L^3}\right)^{1/2} \sum_{\alpha\mathfrak{Q}} \frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{Q}\alpha}}{\sqrt{Q}} (a_{\mathfrak{Q}\alpha} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathfrak{Q}\mathfrak{r}} + a^*_{\mathfrak{Q}\alpha} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathfrak{Q}\mathfrak{r}}). \tag{134.12}$$

Die Gesamtenergie des elektromagnetischen Feldes wird in (134.11) als unendliche Reihe unabhängiger Beiträge dargestellt. Jeder Beitrag ist die Energie eines harmonischen Oszillators, der der ebenen Welle mit der Polarisation α und dem Wellenzahlvektor $\mathfrak{Q}$ entspricht.

In Analogie zu § 131 kann man von (134.11) zum Hamilton-Operator der quantentheoretischen Beschreibung des elektromagnetischen Feldes gelangen, indem man

$$a_{\mathfrak{Q}\alpha} \to \boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\alpha}, \quad a^*_{\mathfrak{Q}\alpha} \to \boldsymbol{a}^\dagger_{\mathfrak{Q}\alpha} \tag{134.13}$$

ersetzt. Die Operatoren $\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\alpha}$ und $\boldsymbol{a}^\dagger_{\mathfrak{Q}\alpha}$ sind die Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren der elektromagnetischen Strahlung. Sie gehorchen den Vertauschungsregeln

$$[\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\alpha}, \boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}'\alpha'}] = [\boldsymbol{a}^\dagger_{\mathfrak{Q}\alpha}, \boldsymbol{a}^\dagger_{\mathfrak{Q}'\alpha'}] = 0, \quad [\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}'\alpha'}, \boldsymbol{a}^\dagger_{\mathfrak{Q}\alpha}] = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\mathfrak{Q}\mathfrak{Q}'}. \tag{134.14}$$

Durch die Substitutionen (134.13) und die Relationen (134.14) werden aus den Ausdrücken (134.11) und (134.12) die Operatoren

$$\boldsymbol{H} = \sum_{\alpha\mathfrak{Q}} \hbar\omega_{\mathfrak{Q}} \left[\boldsymbol{a}^\dagger_{\mathfrak{Q}\alpha} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\alpha} + \frac{1}{2}\right], \tag{134.15}$$

$$\boldsymbol{\mathfrak{A}} = \left(\frac{2\pi\hbar c}{L^3}\right)^{1/2} \sum_{\alpha\mathfrak{Q}} \frac{\mathfrak{e}_{\mathfrak{Q}\alpha}}{\sqrt{Q}} (\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\alpha} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathfrak{Q}\mathfrak{r}} + \boldsymbol{a}^\dagger_{\mathfrak{Q}\alpha} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathfrak{Q}\mathfrak{r}}). \tag{134.16}$$

Wir wollen noch den Operator für den Gesamtimpuls des Feldes ausrechnen. Nach der klassischen Elektrodynamik ist die Impulsdichte gleich dem Poynting-Vektor dividiert durch c^2. Der Gesamtimpuls pro Volumeneinheit ist dann

$$\mathfrak{P} = (4\pi c L^3)^{-1} \int [\mathfrak{E} \times \mathfrak{H}] \, \mathrm{d}\tau .$$

In diesen Ausdruck setzen wir (134.8) ein und bekommen

$$\mathfrak{P} = (4\pi c)^{-1} \sum_{\alpha\mathfrak{Q}} Q \mathfrak{Q} A_{\mathfrak{Q}\alpha} A^*_{\mathfrak{Q}\alpha}.$$

Mittels (134.10) führen wir die neuen Amplituden ein und gelangen zu

$$\mathfrak{P} = \frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha \mathfrak{Q}} \mathfrak{Q} (a_{\mathfrak{Q}\alpha} a^*_{\mathfrak{Q}\alpha} + a^*_{\mathfrak{Q}\alpha} a_{\mathfrak{Q}\alpha}).$$

Der Operator für den Gesamtimpuls ergibt sich aus dem letzten Ausdruck, indem man nach der Regel (134.13) zu Operatoren übergeht. Unter Verwendung der Vertauschungsrelationen (134.14) erhalten wir

$$\mathfrak{P} = \sum_{\alpha \mathfrak{Q}} \hbar \mathfrak{Q} \left(\boldsymbol{a}^\dagger_{\mathfrak{Q}\alpha} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\alpha} + \frac{1}{2} \right). \tag{134.17}$$

Bei der Summation über alle $\mathfrak{Q}$ tritt neben jedem Vektor $\mathfrak{Q}$ auch der Vektor $-\mathfrak{Q}$ auf, so daß $\sum_{\mathfrak{Q}} \mathfrak{Q} = 0$ ist, daher wird

$$\mathfrak{P} = \sum_{\alpha \mathfrak{Q}} \hbar \mathfrak{Q} \boldsymbol{a}^\dagger_{\mathfrak{Q}\alpha} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\alpha}. \tag{134.18}$$

Der Energieoperator (134.15) und der Impulsoperator (134.18) sind in der Besetzungszahldarstellung diagonal, weil sie nur die Teilchenzahloperatoren $\boldsymbol{a}^\dagger \boldsymbol{a}$ enthalten. In Zuständen mit einer bestimmten Teilchenzahl sind Energie und Impuls durch die Ausdrücke

$$E = \sum_{\alpha \mathfrak{Q}} \hbar \omega_{\mathfrak{Q}} \left(n_{\mathfrak{Q}\alpha} + \frac{1}{2} \right), \quad \mathfrak{P} = \sum_{\alpha \mathfrak{Q}} \hbar \mathfrak{Q} n_{\mathfrak{Q}\alpha} \tag{134.19}$$

gegeben. Jede Quantenanregung des elektromagnetischen Feldes — jedes *Photon* — hat die Energie $\hbar \omega_{\mathfrak{Q}}$ und den Impuls $\hbar \mathfrak{Q}$ (dabei ist $\omega_{\mathfrak{Q}} = cQ$). Die Energie des Vakuumzustandes ist $E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \mathfrak{Q}} \hbar \omega_{\mathfrak{Q}} = \infty$, da die Zahl der möglichen Zustände unendlich groß ist. In physikalischen Erscheinungen äußern sich nur Energiedifferenzen, daher kann man die Feldenergie vom Vakuumwert an zählen.

Die Operatoren für die elektrische und die magnetische Feldstärke

$$\mathfrak{E} = \mathrm{i} \sum_{\alpha \mathfrak{Q}} \left(\frac{2 \pi \hbar c Q}{L^3} \right)^{1/2} \mathfrak{e}_{\mathfrak{Q}\alpha} (\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\alpha} e^{\mathrm{i} \mathfrak{Q} \mathfrak{r}} - \boldsymbol{a}^\dagger_{\mathfrak{Q}\alpha} e^{-\mathrm{i} \mathfrak{Q} \mathfrak{r}}), \tag{134.20}$$

$$\mathfrak{H} = \mathrm{i} \sum_{\alpha \mathfrak{Q}} \left(\frac{2 \pi \hbar c}{Q L^3} \right)^{1/2} [\mathfrak{Q} \times \mathfrak{e}_{\mathfrak{Q}\alpha}] (\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\alpha} e^{\mathrm{i} \mathfrak{Q} \mathfrak{r}} - \boldsymbol{a}^\dagger_{\mathfrak{Q}\alpha} e^{-\mathrm{i} \mathfrak{Q} \mathfrak{r}}) \tag{134.21}$$

entstehen aus (134.8), indem man (134.10) einsetzt und dann nach der Regel (134.13) zu den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren übergeht. Der Operator für das Vektorpotential (134.16) und die Operatoren für die elektrische und die magnetische Feldstärke (134.20) und (134.21) enthalten die Operatoren $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{a}^\dagger$ linear. Alle Operatoren $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ sind Funktionen des Ortes $\mathfrak{r}$ und der Zeit (Heisenberg-Darstellung).

Der Übergang von den klassischen Größen $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ für das elektromagnetische Feld zu den Operatoren (134.16), (134.20) und (134,21) wird als *Feldquantisierung* bezeichnet. Man nennt die Feldquantisierung auch *zweite Quantisierung*. Diese Bezeichnung wird sehr oft verwendet, obgleich sie nicht gerechtfertigt ist.

Man geht nur einmal von den klassischen Größen zu den quantentheoretischen Operatoren über. Die Koordinaten, von denen $\mathfrak{A}, \mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ abhängen, spielen die Rolle von Parametern und sind nicht die Koordinaten der Teilchen.

Die Quantisierung des elektromagnetischen Feldes ist äquivalent der Einführung von Elementaranregungen — Feldquanten, d. h. gewisser Elementarteilchen — der *Photonen.* Die Photonen zu einem bestimmten Zustand sind vollkommen ununterscheidbar. Die Wellenfunktion für einen Zustand mit n gleichen Photonen ist

$$|n\rangle = (n!)^{-1/2}(\boldsymbol{a}^{\dagger})^{n}|0\rangle .$$

Diese Funktion ist bei Vertauschung von Photonen symmetrisch, die Photonen sind daher Bose-Teilchen. Die Photonen bewegen sich immer mit Lichtgeschwindigkeit, deshalb ist ihre Ruhmasse Null.

Wir verwenden die Vertauschungsregeln für die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der Photonen (134.14), um die Vertauschungsregeln für die Komponenten der Operatoren des Vektorpotentials (134.16) an verschiedenen Raumpunkten und zur gleichen Zeit zu berechnen. Es ergeben sich

$$[\boldsymbol{A}_l(\mathfrak{r}, t), \boldsymbol{A}_k(\mathfrak{r}', t)] = 0; \qquad l, k = x, y, z; \tag{134.22}$$

$$\left[\boldsymbol{A}_l(\mathfrak{r}, t), \frac{\partial \boldsymbol{A}_k(\mathfrak{r}', t)}{\partial t}\right] = \mathrm{i}\,4\pi\hbar c^2 \delta_{lk}\delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}') . \tag{134.23}$$

Den Operator

$$\vec{\boldsymbol{\pi}} = (4\pi c^2)^{-1} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} \tag{134.24}$$

kann man als kanonisch konjugierten Impulsoperator zum Operator für das Vektorpotential $\mathfrak{A}$ ansehen. Aus (134.23) und (134.24) folgt

$$[\boldsymbol{A}_l(\mathfrak{r}, t), \vec{\boldsymbol{\pi}}_k(\mathfrak{r}', t)] = \mathrm{i}\hbar \delta_{lk}\delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}') . \tag{134.25}$$

Ferner kann man zeigen, daß die Impulsoperatoren miteinander vertauschbar sind:

$$[\boldsymbol{\pi}_l(\mathfrak{r}, t), \boldsymbol{\pi}_k(\mathfrak{r}', t)] = 0 . \tag{134.26}$$

Der Operator für die elektrische Feldstärke (134.20) wird unmittelbar durch den Impulsoperator (134.24) dargestellt:

$$\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} = -\,4\pi c \vec{\boldsymbol{\pi}} . \tag{134.27}$$

Der Operator für die magnetische Feldstärke wird folgendermaßen durch den Operator für das Vektorpotential ausgedrückt:

$$\mathfrak{H} = \operatorname{rot} \mathfrak{A} . \tag{134.28}$$

Unter Verwendung von (134.27) und (134.28) und der Vertauschungsrelationen (134.22), (134.25) und (134.26) kann man leicht die Vertauschungsregeln für die Komponenten der Feldstärken berechnen:

$$[\boldsymbol{E}_i(\mathfrak{r}, t), \boldsymbol{E}_j(\mathfrak{r}', t)] = [\boldsymbol{H}_i(\mathfrak{r}, t), \boldsymbol{H}_j(\mathfrak{r}', t)] = 0 .$$

Es kommutieren auch die parallelen Komponenten von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$, zum Beispiel

$$[\boldsymbol{E}_x(\mathfrak{r}, t),\ \boldsymbol{H}_x(\mathfrak{r}', t)] = 0.$$

Die senkrechten Komponenten der Feldstärkevektoren $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{E}$ sind nicht vertauschbar, zum Beispiel

$$[\boldsymbol{E}_x(\mathfrak{r}, t),\ \boldsymbol{H}_y(\mathfrak{r}', t)] = \mathrm{i}4\pi c\hbar \frac{\partial}{\partial z'} \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}').$$

Die Vertauschungsregeln für die anderen Komponentenpaare ergeben sich durch zyklische Vertauschung der Indizes x, y und z. Aus den Vertauschungsregeln folgt, daß die aufeinander senkrechten Komponenten von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ in einem Raumpunkt nicht gleichzeitig bestimmte Werte haben können.

Wir haben die Vertauschungsrelationen für die Potentiale und die Felder aus den Vertauschungsregeln (134.14) für die Amplituden in der Entwicklung des Vektorpotentials nach ebenen Wellen abgeleitet. Man kann aber die zweite Quantisierung auch direkt mit der Postulierung der Vertauschungsrelationen (134.22), (134.25) und (134.26) für den Operator des Vektorpotentials $\mathfrak{A}(\mathfrak{r}, t)$ und den dazu kanonisch konjugierten Impulsoperator

$$\vec{\pi} = (4\pi c^2)^{-1} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t}$$

beginnen.

Der Hamilton-Operator für das elektromagnetische Feld (134.15) kann direkt durch die Operatoren für die elektrische und magnetische Feldstärke ausgedrückt werden:

$$\boldsymbol{H} = \frac{1}{8\pi} \int (\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2)\, \mathrm{d}\tau. \tag{134.29}$$

Die zeitliche Änderung beliebiger Operatoren $\boldsymbol{F}$ des elektromagnetischen Feldes in der Heisenberg-Darstellung wird durch die allgemeine Gleichung der Quantenmechanik

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial \boldsymbol{F}}{\partial t} = [\boldsymbol{F}, \boldsymbol{H}] \tag{134.30}$$

bestimmt.

Alle Größen, deren Operatoren mit dem Operator (134.29) vertauschbar sind, sind Integrale der Bewegung.

Zum Beispiel kann man zeigen, daß

$$[\operatorname{div} \mathfrak{E}, \boldsymbol{H}] = [\operatorname{div} \mathfrak{H}, \boldsymbol{H}] = 0$$

ist. div $\mathfrak{E}$ und div $\mathfrak{H}$ sind also Integrale der Bewegung. Sind sie zu einer gewissen Zeit gleich Null, dann bleiben sie auch zu allen Zeiten gleich Null. Wir wollen nach der Regel (134.30) die Zeitableitungen der elektrischen und magnetischen Feldstärke berechnen. Es ergeben sich Operatorgleichungen, die in ihrer Form mit den Maxwellschen Gleichungen für die entsprechenden Größen übereinstimmen,

zum Beispiel

$$\frac{\partial \boldsymbol{E}_x}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[\boldsymbol{E}_x, \boldsymbol{H}] = c(\operatorname{rot} \mathfrak{H})_x, \ldots$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{H}_x}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[\boldsymbol{H}_x, \boldsymbol{H}] = -c(\operatorname{rot} \mathfrak{E})_x, \ldots$$

Zum Schluß dieses Paragraphen berechnen wir die Vertauschungsrelationen für die Komponenten der Feldstärken $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ in zwei Punkten zu verschiedenen Zeiten. Die zeitliche Änderung der Operatoren $\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\alpha}$ und $\boldsymbol{a}^{\dagger}_{\mathfrak{Q}\alpha}$ kann man aus den Gleichungen

$$i\hbar \frac{\partial \boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\alpha}}{\partial t} = [\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\alpha}, \boldsymbol{H}] \quad \text{und} \quad i\hbar \frac{\partial \boldsymbol{a}^{\dagger}_{\mathfrak{Q}\alpha}}{\partial t} = [\boldsymbol{a}^{\dagger}_{\mathfrak{Q}\alpha}, \boldsymbol{H}]$$

berechnen, wenn man den Hamilton-Operator in der Gestalt (134.15) und die Vertauschungsregeln (134.14) benutzt. Wir erhalten

$$i \frac{\partial \boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\alpha}}{\partial t} = cQ\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\alpha}, \quad i \frac{\partial \boldsymbol{a}^{\dagger}_{\mathfrak{Q}\alpha}}{\partial t} = -cQ\boldsymbol{a}^{\dagger}_{\mathfrak{Q}\alpha},$$

oder

$$\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\alpha} = \boldsymbol{a}^{0}_{\mathfrak{Q}\alpha} e^{-icQt}, \quad \boldsymbol{a}^{\dagger}_{\mathfrak{Q}\alpha} = \boldsymbol{a}^{0\dagger}_{\mathfrak{Q}\alpha} e^{icQt}, \tag{134.31}$$

wobei die Operatoren $\boldsymbol{a}^{0}_{\mathfrak{Q}\alpha}$ und $\boldsymbol{a}^{0\dagger}_{\mathfrak{Q}\alpha}$ denselben Vertauschungsregeln (134.14) gehorchen. Durch Einsetzen von (134.31) in (134.20) und (134.21) ergibt sich

$$\mathfrak{E}(\mathfrak{r}, t) = i \sum_{\alpha\mathfrak{Q}} \left(\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathfrak{Q}}}{L^3}\right)^{1/2} \mathfrak{e}_{\mathfrak{Q}\alpha}\left\{\boldsymbol{a}^{0}_{\mathfrak{Q}\alpha} e^{i(\mathfrak{Q}\mathfrak{r} - \omega_{\mathfrak{Q}}t)} - \boldsymbol{a}^{0\dagger}_{\mathfrak{Q}\alpha} e^{-i(\mathfrak{Q}\mathfrak{r} - \omega_{\mathfrak{Q}}t)}\right\},$$

$$\mathfrak{H}(\mathfrak{r}, t) = ic \sum_{\alpha\mathfrak{Q}} \left(\frac{2\pi\hbar}{L^3\omega_{\mathfrak{Q}}}\right)^{1/2} [\mathfrak{Q} \times \mathfrak{e}_{\mathfrak{Q}\alpha}]\left\{\boldsymbol{a}^{0}_{\mathfrak{Q}\alpha} e^{i(\mathfrak{Q}\mathfrak{r} - \omega_{\mathfrak{Q}}t)} - \boldsymbol{a}^{0\dagger}_{\mathfrak{Q}\alpha} e^{-i(\mathfrak{Q}\mathfrak{r} - \omega_{\mathfrak{Q}}t)}\right\}.$$

Unter Benutzung dieser Ausdrücke und der Vertauschungsregeln (134.14) finden wir weiter

$$[\boldsymbol{E}_l(\mathfrak{r}, t), \boldsymbol{E}_{l'}(\mathfrak{r}', t')] = [\boldsymbol{H}_l(\mathfrak{r}, t), \boldsymbol{H}_{l'}(\mathfrak{r}', t')] =$$

$$= i \sum_{\alpha\mathfrak{Q}} \frac{4\pi\hbar Qc}{L^3} e^{l}_{\mathfrak{Q}\alpha} e^{l'}_{\mathfrak{Q}\alpha} \sin[\mathfrak{Q}(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}') - Qc(t - t')]. \tag{134.32}$$

Zur Ausrechnung der rechten Seite von (134.32) ziehen wir die folgenden Gleichungen heran:

$$\sum_{\alpha} e^{l}_{\alpha\mathfrak{Q}} e^{l'}_{\alpha\mathfrak{Q}} = \delta_{ll'} - \frac{Q_l Q_{l'}}{Q^2};$$

$$Q_l Q_{l'} e^{i\mathfrak{Q}(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')} = -\frac{\partial^2}{\partial r_l \partial r_{l'}} e^{i\mathfrak{Q}(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')},$$

damit wird

$$\sum_{\alpha} \mathfrak{e}^{l}_{\mathfrak{Q}\alpha} \mathfrak{e}^{l'}_{\mathfrak{Q}\alpha} \sin[\mathfrak{Q}(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}') - Qc(t - t')] =$$

$$= \frac{1}{Q^2}\left[\frac{\delta_{ll'}}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t\, \partial t'} - \frac{\partial^2}{\partial r_l\, \partial r_{l'}}\right] \sin[\mathfrak{Q}(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}') - cQ(t - t')].$$

Jetzt führen wir die Bezeichnung

$$D_0(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}', t-t') = -\frac{1}{L^3}\sum_{\mathfrak{Q}} \frac{\sin[\mathfrak{Q}(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}') - cQ(t-t')]}{cQ} \tag{134.33}$$

ein und schreiben damit die Vertauschungsrelation (134.32) in der Form

$$[\boldsymbol{E}_l(\mathfrak{r}, t), \boldsymbol{E}_{l'}(\mathfrak{r}', t')] = [\boldsymbol{H}_l(\mathfrak{r}, t)\, \boldsymbol{H}_{l'}(\mathfrak{r}', t')] =$$
$$= -\,\mathrm{i}\,4\pi\hbar c^2\left(\frac{\delta_{ll'}}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t\,\partial t'} - \frac{\partial^2}{\partial r_l\,\partial r_{l'}}\right) D_0(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}', t-t'). \tag{134.34}$$

In derselben Weise kann man

$$[\boldsymbol{E}_x(\mathfrak{r}, t), \boldsymbol{H}_y(\mathfrak{r}', t')] = \mathrm{i}\,4\pi\hbar c\,\frac{\partial^2}{\partial z\,\partial t'} D_0(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}', t-t') \tag{134.34a}$$

erhalten. In alle Vertauschungsrelationen für die Feldkomponenten geht die Funktion D_0 ein, die durch die Formel (134.33) definiert wird. Da man bei der Summation über $\mathfrak{Q}$ jeden Vektor $\mathfrak{Q}$ mit dem Vektor $-\mathfrak{Q}$ zusammenfassen kann, läßt sich die Formel (134.33) in die Gestalt

$$D_0(\vec{\varrho}, \tau) = -\frac{1}{L^3}\sum_{\mathfrak{Q}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathrm{Q}\vec{\varrho}}\,\frac{\sin(cQ\tau)}{cQ} \tag{134.35}$$

bringen; $\vec{\varrho} = \mathfrak{r} - \mathfrak{r}'$, $\tau = t - t'$. Für große L kann man die Summation über $\mathfrak{Q}$ durch eine Integration ersetzen, und es wird

$$D_0(\vec{\varrho}, \tau) = -\,(2\pi)^{-3}\int \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathrm{Q}\vec{\varrho}}\,\frac{\sin(cQ\tau)}{cQ}\,\mathrm{d}^3\mathfrak{Q}. \tag{134.35a}$$

In (134.35a) ist die Integration über die Winkel des Vektors $\mathfrak{Q}$ leicht auszuführen und ergibt

$$D_0(\vec{\varrho}, \tau) = -\,(2\pi^2\varrho c)^{-1}\int_0^\infty \sin(Q\varrho)\,\sin(cQ\tau)\,\mathrm{d}Q.$$

Für die weitere Integration stellen wir den Sinus durch Exponentialfunktionen dar. Mit Hilfe der Beziehung

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}x\xi}\,\mathrm{d}\,\xi$$

haben wir dann

$$D_0(\varrho, \tau) = (4\pi\varrho c)^{-1}\{\delta(\varrho + c\tau) - \delta(\varrho - c\tau)\}. \tag{134.35b}$$

Nach (134.35b) ist die Funktion $D_0(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}', t - t')$ an den Punkten

$$|r - r'| = \pm\, c(t - t') \tag{134.36}$$

singulär und gleich Null, wenn die Gleichung (134.36) nicht erfüllt ist. Erfüllen die vierdimensionalen Punkte $(\mathfrak{r}, t)$ und $(\mathfrak{r}', t')$ die Gleichung (134.36), dann sagt man, sie liegen auf dem Lichtkegel, da sie mit einem Lichtsignal verbunden werden

können. Die Komponenten der elektromagnetischen Feldstärken kommutieren demnach überall außerhalb einer infinitesimal kleinen Umgebung des Lichtkegels. Die Feldstärken in zwei Raum-Zeit-Punkten, die man nicht durch ein Lichtsignal miteinander verbinden kann, können gleichzeitig bestimmte Werte haben. Die Vertauschungsrelationen (134.34) und (134.34a) für die Feldkomponenten wurden erstmalig von JORDAN und PAULI [104] hergeleitet.

Aus (134.35a) folgt unmittelbar

$$D_0(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}', 0) = 0 \quad \text{und} \quad \left[\frac{\partial}{\partial t} D_0(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}', t-t')\right]_{t=t'} = \delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'),$$

daher gehen die Vertauschungsrelationen (134.34) und (134,34a) für $t' = t$ in die früher abgeleiteten gleichzeitigen Vertauschungsrelationen über.

Die Größen, die das elektromagnetische Feld beschreiben — Feldstärken, Zahlen der Lichtquanten u. a. — haben also nicht in allen Zuständen bestimmte Werte. Zum Beispiel kommutiert der Photonenzahloperator

$$\boldsymbol{n}_{\mathfrak{Q}\alpha} = \boldsymbol{a}^{\dagger}_{\mathfrak{Q}\alpha}\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\alpha}$$

nicht mit den Feldstärkeoperatoren (134.20) und (134.21). In Zuständen mit einer bestimmten Photonenzahl haben daher die Feldstärken keine bestimmten Werte. Speziell haben die Feldstärken auch im Vakuumzustand $|0\rangle$ (keine Photonen, $n = 0$) keine bestimmten Werte. Obwohl die Mittelwerte der Felder $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ in diesem Zustand gleich Null sind, sind die mittleren quadratischen Schwankungen von Null verschieden. Diese Schwankungen äußern sich auch in realen physikalischen Erscheinungen. Zum Beispiel kann man die spontane Emission eines Systems beim Übergang aus einem angeregten in den Grundzustand als Emission unter dem Einfluß der Vakuumschwankungen auffassen.

Um die klassische Theorie der Wechselwirkung von Elektronen mit dem elektromagnetischen Feld relativistisch symmetrisch und kovariant zu formulieren, verwendet man die vierdimensionalen Potentiale. Auf Grund der Lorentz-Bedingung

$$\sum_{\mu} \frac{\partial A_\mu}{\partial x_\mu} = 0, \quad A_\mu = (\mathfrak{A}, iA_0) \tag{134.37}$$

sind die vier Komponenten des Potentials nicht unabhängig voneinander. Das erschwert die Quantisierung des elektromagnetischen Feldes. Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, haben GUPTA [105] und BLEULER [106] vorgeschlagen, die Bedingung (134.37) für die Komponenten der Potentiale durch eine andere Bedingung für die Zustandsvektoren zu ersetzen. Es wird vorausgesetzt, daß von allen möglichen Zustandsvektoren Φ nur diejenigen reale Systeme beschreiben, für die der Mittelwert von (134.37) Null ist, d. h., es sind nur solche Φ zulässig, für die gilt

$$\left\langle \Phi \left| \sum_{\mu} \frac{\partial \boldsymbol{A}_\mu}{\partial x_\mu} \right| \Phi \right\rangle = 0. \tag{134.38}$$

Falls die Zustandsvektoren Φ die Bedingung (134.38) erfüllen, kann man zur Beschreibung des Feldes vier unabhängige Operatoren $\boldsymbol{A}_\mu$ einführen. Diese Operatoren kann man

in Analogie zu (134.16) (nachdem die Zeitabhängigkeit explizit abgetrennt wurde) in der Form

$$\boldsymbol{A}_\mu(x) = \left(\frac{2\pi c^2}{L^3}\right)^{1/2} \sum_{\lambda, \mathfrak{Q}} \frac{e_\lambda^{(\mu)}}{\sqrt{\omega}} \left(\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\lambda} e^{iQx} + \boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\lambda}^\dagger e^{-iQx}\right) \tag{134.39}$$

schreiben mit

$$\mu, \lambda = 1, 2, 3, 4; x = (\mathfrak{r}, ict), \quad Q = \left(\mathfrak{Q}, i\frac{\omega}{c}\right), \quad Qx \equiv \mathfrak{Q}\mathfrak{r} - \omega t.$$

Die vier vierdimensionalen Einheitsvektoren e_λ werden als Basisvektoren des Koordinatensystems so gewählt, daß ihre Komponenten die Bedingungen $e_\lambda^{(\mu)} = \delta_{\lambda\mu}$ befriedigen. Die Werte $\lambda = 1, 2$ gehören zu transversaler Polarisation der Photonen, $\lambda = 3$ gehört zu longitudinaler Polarisation, $\lambda = 4$ zu skalarer oder „zeitlicher" Polarisation. Dabei sind $Q_1 = Q_2 = 0$, $Q_3 = \frac{\omega}{c}$ und $Q_4 = i\frac{\omega}{c}$ und somit

$$e_\lambda Q \equiv \sum_\mu e_\lambda^{(\mu)} Q_\mu = Q_\lambda. \tag{134.40}$$

Die Operatoren in (134.39) genügen den Vertauschungsrelationen

$$\left[\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\lambda}, \boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}'\lambda'}^\dagger\right] = \delta_{\mathfrak{Q}\mathfrak{Q}'}\,\delta_{\lambda\lambda'}, \quad \left[\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\lambda}, \boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}'\lambda'}\right] = \left[\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\lambda}^\dagger, \boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}'\lambda'}^\dagger\right] = 0. \tag{134.41}$$

Der Operator $\boldsymbol{N}_{Q\lambda} = \boldsymbol{a}_{Q\lambda}^\dagger \boldsymbol{a}_{Q\lambda}$ ist in der Besetzungszahldarstellung diagonal und stimmt mit der Photonenzahl zu dem betreffenden Wellenzahlvektor Q und der Polarisation λ überein.

Mit Hilfe der Vertauschungsrelationen (134.41) kann man leicht die Vertauschungsrelationen für die Komponenten des vierdimensionalen Potentials (134.39) ausrechnen:

$$[\boldsymbol{A}_\mu(x), \boldsymbol{A}_\nu(x')] = \frac{4\pi c^2}{L^3} \sum_{\mathfrak{Q}} \frac{\sin\{Q(x - x')\}}{\omega} = -4\pi c^2 i D_0(x - x'), \tag{134.42}$$

wobei $D_0(x - x')$ die durch (134.33) definierte Funktion ist.

Um zu sehen, welche Rolle die Bedingung (134.38) für die zulässigen Zustandsvektoren Φ spielt, setzen wir (134.39) in (134.38) ein. Unter Benutzung von (134.40) bekommen wir dann

$$\sum_{\mathfrak{Q}} \sqrt{\omega} \langle \Phi | (\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}3} + i\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}4}) e^{iQr} - \left(\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}3}^\dagger + i\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}4}^\dagger\right) e^{-iQx} | \Phi \rangle = 0.$$

Diese Gleichung ist für

$$\left(\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}3} + i\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}4}\right)\Phi = 0, \quad \Phi^\dagger\left(\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}3}^\dagger + i\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}4}^\dagger\right) = 0 \tag{134.43}$$

erfüllt. In Zuständen Φ, die den Bedingungen (134.43) genügen, ist die Summe der Mittelwerte der Quantenzahlen der longitudinalen und skalaren Photonen Null. Tatsächlich erhalten wir mit (134.43)

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \boldsymbol{N}_{\mathfrak{Q}3} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \boldsymbol{N}_{\mathfrak{Q}4} | \Phi \rangle &= \langle \Phi | \left(\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}3}^\dagger \boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}3} + \boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}4}^\dagger \boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}4}\right) | \Phi \rangle = \\ &= \langle \Phi | \boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}3}^\dagger \left(\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}3} + i\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}4}\right) - i\left(\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}3}^\dagger + i\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}4}^\dagger\right) \boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}4} | \Phi \rangle = 0. \end{aligned} \tag{134.44}$$

Der Operator für den vierdimensionalen Energie-Impuls-Vektor ist

$$\boldsymbol{P}_\mu \equiv \left(\mathfrak{P}, i\frac{\boldsymbol{E}}{c}\right) = \sum_{\mathfrak{Q}\lambda} \hbar Q_\lambda^{(\mu)} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\lambda}^\dagger \boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\lambda}.$$

Auf Grund von (134.44) hängen Energie und Impuls des Feldes in den Zuständen Φ nicht von den longitudinalen und skalaren Photonen ab. Auch alle anderen physikalisch sinnvollen Größen sind von diesen Photonen unabhängig.

Im Zustand mit der niedrigsten Energie sind keine transversalen Photonen vorhanden. Die Zahl der longitudinalen und skalaren Photonen ist unbestimmt. Man kann daher den Vakuumzustand nicht eindeutig bestimmen. In diesem Zusammenhang entsteht in der Theorie eine Schwierigkeit bei der Normierung der Zustandsvektoren. Zur Umgehung dieser Schwierigkeit schlugen Gupta und Bleuler vor, durch Einführung einer neuen Definition für den Mittelwert eines beliebigen Operators eine indefinite Metrik zu verwenden. Der Mittelwert des Operators $\boldsymbol{F}$ im Zustand Φ wird folgendermaßen definiert:

$$\langle \boldsymbol{F} \rangle = \langle \Phi | \boldsymbol{\eta} \boldsymbol{F} | \Phi \rangle ,$$

mit $\boldsymbol{\eta}^2 = 1$. $\boldsymbol{\eta}$ ist ein hermitescher Operator, er kommutiert mit $\mathfrak{A}(x)$ und antikommutiert mit $\boldsymbol{A}_4(x)$, d. h. $\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}4}\,\boldsymbol{\eta} = -\boldsymbol{\eta}\,\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}4}$ und $\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\lambda}\,\boldsymbol{\eta} = \boldsymbol{\eta}\,\boldsymbol{a}_{\mathfrak{Q}\lambda}$ für $\lambda = 1, 2, 3$.

Im Gupta-Bleuler-Formalismus wird das Vakuum als der Zustand definiert, in dem es überhaupt keine Photonen gibt. Dabei ist die erforderliche Normierung der Zustandsvektoren möglich. Eine ausführlichere Darstellung dieser Probleme enthalten die Arbeiten [105, 106] und die Lehrbücher der Quantenelektrodynamik [26, 27].

§ 135*. Photonen mit bestimmtem Drehimpuls und bestimmter Parität

Im vorigen Paragraphen haben wir gesehen, daß die Elementaranregungen des elektromagnetischen Feldes, die Photonen, durch die Energie $\hbar\omega$, den Impuls $\hbar\mathfrak{Q}$ und den Polarisationszustand gekennzeichnet werden können; der Polarisationszustand wird durch zwei aufeinander und auf dem Vektor $\mathfrak{Q}$ senkrechte Vektoren $\mathfrak{e}_1$ und $\mathfrak{e}_2$ angegeben. Diese Zustände der Photonen sind nicht die einzig möglichen. Es gibt auch Zustände, in denen die Photonen eine bestimmte Energie, einen bestimmten Drehimpuls und eine bestimmte Parität haben. Wir erinnern daran, daß auch ein freies Teilchen ohne Spin in einigen Zuständen durch einen bestimmten Drehimpuls und die Parität charakterisiert werden kann (s. § 35). Photonen mit bestimmtem Drehimpuls und bestimmter Parität werden von Systemen (Atomen, Molekülen, Atomkernen u. a.) emittiert und absorbiert, deren Zustände ebenfalls durch Drehimpuls und Parität bestimmt sind.

Die Photonen sind die Quanten des elektromagnetischen Feldes. Um Photonen mit bestimmten Drehimpulsen und bestimmter Parität zu untersuchen, muß man die Potentiale des elektromagnetischen Feldes als Superposition von Zuständen mit bestimmten Drehimpulsen und bestimmter Parität darstellen. Nach der Methode der zweiten Quantisierung ist dann zu den Teilchenzahloperatoren überzugehen.

Wir suchen zunächst das vollständige Funktionensystem, dessen Funktionen zu einem bestimmten Drehimpuls und einer bestimmten Parität des Photons gehören. Der Drehimpuls eines beliebigen Teilchens setzt sich aus Bahn- und Spindrehimpuls zusammen. Da die Ruhmasse des Photons Null ist, ist die übliche Definition des Spins als Drehimpuls des ruhenden Teilchens auf das Photon nicht anwendbar. Trotzdem ist es sehr nützlich, den Spin des Photons als kleinsten möglichen Wert des Drehimpulses einzuführen. Experimentell ergibt sich, daß die kleinste Drehimpulsänderung eines Systems, das ein Photon emittiert oder

absorbiert, gleich 1 ist (in Einheiten $\hbar$, die wir in diesem Paragraphen auch weiter verwenden werden). Der Spin des Photons ist daher gleich 1.

Wir bezeichnen den Spinoperator für das Photon mit $\mathfrak{S}$ und den Bahndrehimpulsoperator mit $\mathfrak{L}$. Der Operator für den Gesamtdrehimpuls ist damit

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{L} + \mathfrak{S}. \tag{135.1}$$

Die Eigenfunktionen $\mathfrak{Y}_{JLm}$ der Operatoren $\boldsymbol{J}^2$ und $\boldsymbol{J}_z$ sind die *Vektor-Kugelfunktionen* oder auch Kugelvektoren. Diese erfüllen die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{J}^2\mathfrak{Y}_{JLm} &= J(J+1)\,\mathfrak{Y}_{JLm}, \\ \boldsymbol{J}_z\mathfrak{Y}_{JLm} &= m\mathfrak{Y}_{JLm}. \end{aligned}\right\} \tag{135.2}$$

Die Projektionen des Spinoperators für ein Teilchen mit dem Spin $S = 1$ kann man durch die drei Matrizen

$$\mathbf{S}_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S}_y = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{S}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{135.3}$$

darstellen, die den üblichen Vertauschungsregeln für die Komponenten des Drehimpulsoperators genügen. Die Eigenfunktionen $\chi_{1\mu}$ der Operatoren

$$\mathbf{S}_z \quad \text{und} \quad \mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_x^2 + \mathbf{S}_y^2 + \mathbf{S}_z^2 = 2\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

erfüllen die Gleichungen

$$\mathbf{S}^2\vec{\chi}_{1\mu} = 2\vec{\chi}_{1\mu},$$

$$\mathbf{S}_z\vec{\chi}_{1\mu} = \mu\vec{\chi}_{1\mu}, \quad \mu = 1, 0, \quad -1.$$

Wir wollen statt der drei aufeinander senkrechten Einheitsvektoren $\mathfrak{e}_x$, $\mathfrak{e}_y$ und $\mathfrak{e}_z$ in Richtung der Achsen eines kartesischen Koordinatensystems die drei Vektoren $\mathfrak{e}_\mu (\mu = 1, 0, -1)$ einführen:

$$\mathfrak{e}_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathfrak{e}_x + i\mathfrak{e}_y), \quad \mathfrak{e}_0 = \mathfrak{e}_z, \quad \mathfrak{e}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathfrak{e}_x - i\mathfrak{e}_y). \tag{135.4}$$

Die Spin-Wellenfunktionen eines Photons $\chi_{1\mu}$ erhalten damit die Gestalt

$$\vec{\chi}_{1,1} = \mathfrak{e}_1, \quad \vec{\chi}_{1,0} = \mathfrak{e}_0, \quad \vec{\chi}_{1,-1} = \mathfrak{e}_{-1}. \tag{135.5}$$

Im System mit den Basisvektoren $\mathfrak{e}_1$, $\mathfrak{e}_0$, $\mathfrak{e}_{-1}$, in dem die Operatoren (135.3) definiert sind, werden die Funktionen (135.5) durch die Matrizen

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

dargestellt. Die Vektoren $\mathfrak{e}_\mu$ und die Spinfunktionen $\chi_{1\mu}$ sind in folgender Weise orthonormiert:

$$\mathfrak{e}_\mu \mathfrak{e}^*_{\mu'} = \delta_{\mu\mu'}, \quad \text{wo} \quad \mathfrak{e}^*_\mu = (-1)^\mu \mathfrak{e}_{-\mu}, \tag{135.6}$$

$$\vec{\chi}_{1\mu} \vec{\chi}^\dagger_{1\mu'} = \delta_{\mu\mu'}. \tag{135.6a}$$

Ein beliebiger Vektor $\mathfrak{A}$ kann in der Form

$$\mathfrak{A} = \sum_\mu A_\mu \mathfrak{e}^*_\mu = \sum_\mu (-1)^\mu \mathfrak{e}_{-\mu} A_\mu \tag{135.7}$$

dargestellt werden; mit Hilfe von (135.6) bekommen wir

$$A_\mu = \mathfrak{A}\mathfrak{e}_\mu. \tag{135.8}$$

Die Komponenten A_μ kann man als *sphärische Vektorkomponenten* bezeichnen. Durch Einsetzen von (135.4) in (135.8) findet man den Zusammenhang zwischen den sphärischen und den kartesischen Vektorkomponenten

$$A_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (A_x \pm \mathrm{i} A_y), \quad A_0 = A_z. \tag{135.9}$$

Diese Darstellung eines Vektors ist für das Studium seiner Änderung bei einer Drehung des Koordinatensystems und bei einigen anderen Anwendungen vorteilhaft. Unter Benutzung von (135.6) und (135.7) erhalten wir für das Skalarprodukt zweier Vektoren in ihren sphärischen Komponenten

$$\mathfrak{A}\mathfrak{B} = \sum_\mu (-1)^\mu A_\mu B_{-\mu}. \tag{135.10}$$

Der Bahndrehimpulsoperator $\mathfrak{L}$ ist mit dem Spinoperator (135.3) vertauschbar. Nach der Regel für die Vektoraddition von Drehimpulsen (§ 41) kann man die Vektor-Kugelfunktionen aus Linearkombinationen der Spinfunktionen $\chi_{1\mu}$ und der Kugelfunktionen $Y_{L,m-\mu}(\mathfrak{n})$ bilden; im Argument der letzten Funktionen steht der Einheitsvektor $\mathfrak{n} = \frac{\vec{\mathfrak{Q}}}{Q}$ in Bewegungsrichtung des Photons. Es ist also

$$\mathfrak{Y}_{JLm} = \sum_\mu (1L\mu, m-\mu|Jm)\, \vec{\chi}_{1\mu} Y_{L,\, m-\mu}(\mathfrak{n}), \tag{135.11}$$

wo $(1L\mu, m-\mu|Jm)$ die Clebsch-Gordan-Koeffizienten sind. Aus (135.11) folgt

$$J = L+1,\ L,\ |L-1|; \quad m = \pm J,\ \pm(J-1), \ldots, \tag{135.12}$$

da die Clebsch-Gordan-Koeffizienten nur unter diesen Bedingungen von Null verschieden sind. Bei einer Spiegelung am Ursprung ändert die Funktion $\chi_{1\mu}$ ihr Vorzeichen, die Funktion $Y_{L,m-\mu}$ wird mit $(-1)^L$ multipliziert. Die Vektor-Kugelfunktion (135.11) gehört demnach zu Zuständen mit der Parität $(-1)^{L+1}$.

Die zu (135.11) inverse Transformation ist

$$\vec{\chi}_{1\mu} Y_{Lm}(\mathfrak{n}) = \sum_{J=L,\, L\pm 1} (1L\mu m|J, m+\mu)\, \mathfrak{Y}_{J,\, L,\, m+\mu}(\mathfrak{n}). \tag{135.13}$$

Mit Hilfe von (135.8) und (135.6) kann man die sphärischen Komponenten der Vektor-Kugelfunktionen (135.11) berechnen:

$$(\mathfrak{Y}_{JLm}(\mathfrak{n}))_\mu = (-1)^\mu (1, L, -\mu, m+\mu|Jm)\, Y_{L,\, m+\mu}(\mathfrak{n}),\ \mu = 0, \pm 1. \tag{135.14}$$

Die Vektor-Kugelfunktionen (135.11) bilden ein vollständiges orthonormiertes Funktionensystem

$$\int \mathfrak{Y}^{\dagger}_{JLm} \mathfrak{Y}_{J'L'm'} \mathrm{d}\Omega = \delta_{mm'} \delta_{LL'} \delta_{JJ'}. \tag{135.15}$$

Zu jedem J gehören drei Vektor-Kugelfunktionen, die sich nach (135.12) in L voneinander unterscheiden

$$\mathfrak{Y}_{JJm}(\mathfrak{n}), \quad \mathfrak{Y}_{J,\,J+1,\,m}(\mathfrak{n}), \quad \mathfrak{Y}_{J,\,J-1,\,m}(\mathfrak{n}). \tag{135.16}$$

Wir erinnern uns an die Regel für die Parität der Vektor-Kugelfunktion und sehen,

$$\left.\begin{array}{l} \text{die Parität von } \mathfrak{Y}_{JJm} \text{ ist } (-1)^{J+1}, \\ \text{die Parität von } \mathfrak{Y}_{J,\,J+1,\,m} \text{ und } \mathfrak{Y}_{J,\,J-1,\,m} \text{ ist } (-1)^{J}. \end{array}\right\} \tag{135.16a}$$

Die Vektor-Kugelfunktion $\mathfrak{Y}_{JJm}$ steht senkrecht auf dem Ausbreitungsvektor $\mathfrak{n}$. In der Tat folgt aus den Gleichungen (135.10) und (135.14)

$$\mathfrak{n}\mathfrak{Y}_{JJm}(\mathfrak{n}) = \sum_{\mu} (1J\mu,\, m-\mu | Jm)\, n_{\mu} Y_{J,\,m-\mu}.$$

Mit Hilfe der Gleichung $n_{\mu} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}\, Y_{1\mu}$ und der Multiplikationsregel für die Kugelfunktionen

$$Y_{1\mu}(\mathfrak{n})\, Y_{J,\,m-\mu}(\mathfrak{n}) = \sum_{j} \left[\frac{3(2J+1)}{4\pi(2j+1)}\right]^{1/2} (1\,J00|j0)\,(1\,J\mu,\, m-\mu|jm)\, Y_{jm}(\mathfrak{n})$$

ergibt sich

$$\mathfrak{n}\mathfrak{Y}_{JJm}(\mathfrak{n}) = \sum_{j} \left[\frac{3(2J+1)}{4\pi(2j+1)}\right]^{1/2} (1\,J00|j0)\, Y_{jm}(\mathfrak{n}) \times$$
$$\times \sum_{\mu} (1\,J\mu,\, m-\mu|Jm)\,(1\,J\mu,\, m-\mu|jm).$$

Auf Grund der Orthogonalität der Clebsch-Gordan-Koeffizienten ist die letzte Summe nur für $j = J$ von Null verschieden; für $j = J$ ist aber der Koeffizient $(1J00|j0)$ gleich Null, also ist

$$\mathfrak{n}\mathfrak{Y}_{JJm} = 0.$$

Die zum Ausbreitungsvektor $\mathfrak{n}$ senkrechte Vektor-Kugelfunktion $\mathfrak{Y}_{JJm}$ mit dem Gesamtdrehimpuls J und der Parität $(-1)^{J+1}$ werden wir als *transversale Vektor-Kugelfunktion vom magnetischen Typ* bezeichnen und für sie das Symbol

$$\mathfrak{Y}^{M}_{Jm}(\mathfrak{n}) \equiv \mathfrak{Y}_{JJm}(\mathfrak{n}) \tag{135.17}$$

verwenden. Nach (44.26) wird die Anwendung der sphärischen Komponenten des Drehimpulsoperators $\mathfrak{L}$ (in Einheiten $\hbar$) auf seine Eigenfunktionen Y_{Lm} durch die Gleichungen

$$\boldsymbol{L}_{\pm} Y_{Lm} = \mp \left[\frac{(L \mp m)(L \pm m + 1)}{2}\right]^{1/2} Y_{L,\,m\pm 1}, \quad \boldsymbol{L}_0 Y_{Lm} = m Y_{Lm}$$

beschrieben. Unter Verwendung der Clebsch-Gordan-Koeffizienten kann man diese Gleichungen in die Gestalt

$$\boldsymbol{L}_{\mu} Y_{Lm} = (-1)^{\mu} \sqrt{L(L+1)}\,(1L,\, -\mu,\, m+\mu|Lm)\, Y_{L,\,m+\mu} \tag{135.18}$$

bringen. Auf Grund von (135.7) lassen sich die letzten drei Gleichungen ($\mu = 0, \pm 1$) zu einer Vektorgleichung vereinigen:

$$\mathfrak{L} Y_{Lm} = \sum_\mu (-1)^\mu \mathfrak{e}_{-\mu} \boldsymbol{L}_\mu Y_{Lm} =$$
$$= \sqrt{L(L+1)} \sum_\mu (1L, -\mu, m+\mu | Lm)\, \mathfrak{e}_{-\mu} Y_{L, m+\mu}. \quad (135.18\,\text{a})$$

Aus dem Vergleich von (135.18a) mit (135.11) für $L = J$ finden wir folgenden Zusammenhang der Vektor-Kugelfunktionen vom magnetischen Typ mit den gewöhnlichen Kugelfunktionen:

$$\mathfrak{Y}^M_{Jm} = \mathfrak{Y}_{JJm}(\mathfrak{n}) = \frac{\mathfrak{L}}{\sqrt{J(J+1)}} Y_{Jm}(\mathfrak{n}), \quad (135.19)$$

mit

$$\mathfrak{L} = -\,\mathrm{i}[\mathfrak{Q} \times \nabla_{\mathfrak{Q}}] = -\,\mathrm{i} Q [\mathfrak{n} \times \nabla_{\mathfrak{Q}}]. \quad (135.20)$$

Sehen wir uns nun die zweite Vektor-Kugelfunktion an, die senkrecht auf (135.17) und dem Ausbreitungsvektor $\mathfrak{n}$ ist. Diese Funktion kann man folgendermaßen bilden:

$$\mathfrak{Y}^E_{Jm}(\mathfrak{n}) = -\,\mathrm{i}\left[\mathfrak{n} \times \mathfrak{Y}^M_{Jm}(\mathfrak{n})\right]. \quad (135.21)$$

Diesen Ausdruck setzen wir in (135.19) ein und sehen, daß die Funktion $\mathfrak{Y}^E_{Jm}$ durch Ableitungen der gewöhnlichen Kugelfunktionen dargestellt wird:

$$\mathfrak{Y}^E_{Jm}(\mathfrak{n}) = \frac{Q}{\sqrt{J(J+1)}} \nabla_{\mathfrak{Q}} Y_{Jm}(\mathfrak{n}). \quad (135.21\,\text{a})$$

Die Funktion (135.21) beschreibt den Zustand eines Photons mit dem Drehimpuls J und der Parität $(-1)^J$; das folgt direkt aus (135.21) und der Parität der Funktion (135.16a). Diese Funktion werden wir *transversale Vektor-Kugelfunktion vom elektrischen Typ* nennen. Unter Berücksichtigung der Gleichung

$$Q \nabla_{\mathfrak{Q}} Y_{Jm} = (2J+1)^{-1/2} \left\{ J \sqrt{J+1}\, \mathfrak{Y}_{J, J+1, m} + (J+1) \sqrt{J}\, \mathfrak{Y}_{J, J-1, m} \right\},$$

erkennen wir, daß die Vektor-Kugelfunktion vom elektrischen Typ eine Linearkombination aus zwei Vektor-Kugelfunktionen zu den Bahndrehimpulsen $J+1$ und $J-1$ ist:

$$\mathfrak{Y}^E_{Jm}(\mathfrak{n}) = (2J+1)^{-1/2} \left\{ \sqrt{J}\, \mathfrak{Y}_{J, J+1, m}(\mathfrak{n}) + \sqrt{J+1}\, \mathfrak{Y}_{J, J-1, m}(\mathfrak{n}) \right\}. \quad (135.22)$$

In den Zuständen, die durch die Vektor-Kugelfunktionen vom elektrischen Typ beschrieben werden, hat der Bahndrehimpuls des Photons keinen bestimmten Wert. In diesen Zuständen kann man den Gesamtdrehimpuls nicht in Bahn- und Spindrehimpuls aufteilen.

Aus den beiden Vektor-Kugelfunktionen (135.16) mit den Bahndrehimpulsen $J+1$ und $J-1$ kann man auch eine *longitudinale Vektor-Kugelfunktion* bilden, die zum Ausbreitungsvektor parallel ist. Offensichtlich ist diese Funktion

$$\mathfrak{Y}^{\Pi}_{Jm}(\mathfrak{n}) = \mathfrak{n} Y_{Jm}(\mathfrak{n}). \quad (135.23)$$

Nach (135.7) ist

$$\mathfrak{n} = \sum_{\mu} (-1)^{\mu} \mathfrak{e}_{-\mu} n_{\mu} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{\mu} \mathfrak{e}_{-\mu} Y_{1\mu}.$$

Wir verwenden die Multiplikationsregel für Kugelfunktionen und erhalten

$$\mathfrak{n} Y_{Jm}(\mathfrak{n}) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{\mu} \mathfrak{e}_{\mu} Y_{1,-\mu} Y_{J,m} =$$

$$= \sum_{j} \left[\frac{2J+1}{2j+1}\right]^{1/2} (1J00|j0) \sum_{\mu} \mathfrak{e}_{\mu}(1J, -\mu, m|j, m-\mu)\, Y_{j,m-\mu}.$$

Für $j = J$ ist der Faktor $(1J00|j0) = 0$. Weiter benutzen wir die Symmetrieeigenschaften der Clebsch-Gordan-Koeffizienten und bekommen

$$\mathfrak{n} Y_{Jm}(\mathfrak{n}) = \sum_{j} (1J00|j0) \sum_{\mu} \mathfrak{e}_{\mu}(1j\mu, m-\mu|Jm)\, Y_{j,m-\mu}.$$

Die letzte Summe führt nach (135.11) auf Vektor-Kugelfunktionen. Wir setzen den Wert für $(1J00|j0)$ ein und erhalten endgültig

$$\mathfrak{Y}^{\Pi}_{Jm}(\mathfrak{n}) = \mathfrak{n} Y_{Jm}(\mathfrak{n}) = -\sqrt{\frac{J+1}{2J+1}}\, \mathfrak{Y}_{J,J+1,m} + \sqrt{\frac{J}{2J+1}}\, \mathfrak{Y}_{J,J-1,m}. \tag{135.23a}$$

In Zuständen, die durch longitudinale Vektorfunktionen beschrieben werden, hat der Bahndrehimpuls keinen bestimmten Wert.

Für $J = 0$ ist nur die eine Funktion $\mathfrak{Y}^{\Pi}_{00}(\mathfrak{n}) = -\mathfrak{Y}_{010} = \mathfrak{n} Y_{00}$ von Null verschieden. Die Funktion $\mathfrak{Y}^{\Pi}_{00}$ kann nur ein kugelsymmetrisches longitudinales Vektorfeld beschreiben. Zu jedem Wert $J > 1$ gehören drei unabhängige Vektor-Kugelfunktionen, davon sind zwei transversal und eine longitudinal. Alle drei Funktionen

$$\mathfrak{Y}^{M}_{Jm}(\mathfrak{n}), \quad \mathfrak{Y}^{E}_{Jm}(\mathfrak{n}), \quad \mathfrak{Y}^{\Pi}_{Jm}(\mathfrak{n}) \tag{135.24}$$

sind für verschiedene J und m zueinander orthogonal. Für gleiche J und m stehen sie für jeden Wert des Ausbreitungsvektors $\mathfrak{n}$ aufeinander senkrecht, folglich ist

$$\int (\mathfrak{Y}^{\lambda}_{Jm})^{\dagger} \mathfrak{Y}^{\lambda'}_{J'm'} \mathrm{d}\Omega = \delta_{JJ'} \delta_{mm'} \delta_{\lambda\lambda'}, \tag{135.25}$$

mit

$$\lambda, \lambda' = M, E, \Pi.$$

Die Vektor-Kugelfunktionen (135.16) und (135.24) hängen von dem Einheitsvektor $\mathfrak{n}$ in Richtung des Wellenzahlvektors $\mathfrak{Q}$ ab. Bei einer Drehung des Koordinatensystems transformieren sie sich nach einer irreduziblen Darstellung der dreidimensionalen Drehgruppe, d. h. nach der Darstellung D^{J}_{mk}. Sie sind demnach keine Vektoren, sondern irreduzible Tensoren J-ter Stufe.

Die Feldzustände mit einer bestimmten Energie, einem bestimmten Gesamtdrehimpuls und einer bestimmten Parität ergeben sich bei der Entwicklung des Vektorpotentials nach den transversalen Vektor-Kugelfunktionen. Um diese Entwicklung zu erhalten, entwickeln wir den Betrag des Vektorpotentials nach Kugelfunktionen:

$$A = \exp\{\mathrm{i}(\mathfrak{Q}\mathfrak{r} - cQt)\} = 4\pi \sum_{L,m} (\mathrm{i})^{L} j_{L}(Qr)\, Y^{*}_{Lm}(\mathfrak{n})\, Y_{Lm}\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right) \exp(-\mathrm{i}cQt),$$

$j_L(Qr)$ ist die sphärische Bessel-Funktion, die für $Qr \gg 1$ die einfache Gestalt

$$j_L(Qr) \approx \frac{\sin\left(Qr - \frac{1}{2}\pi J\right)}{Qr}$$

hat und die für alle L gleiche Orthogonalitätsbedingung

$$\int_0^\infty j_L(Qr)\, j_L(Q'r)\, r^2 \mathrm{d}r = \frac{\pi}{2Q^2}\,\delta(Q - Q') \qquad (135.26)$$

befriedigt.

Wir teilen A in zwei Teile entsprechend den Vektor-Kugelfunktionen vom elektrischen und vom magnetischen Typ. Dazu berechnen wir zuerst das Integral $\int A Y_{JLm}(\mathfrak{n})\, \mathrm{d}\Omega$ über alle Richtungen von $\mathfrak{Q}$. Auf Grund der Definition (135.11) und der Orthogonalität der Kugelfunktionen finden wir

$$\int A \mathfrak{Y}_{JLm}(\mathfrak{n})\, \mathrm{d}\Omega = 4\pi(\mathrm{i})^L j_L(Qr)\, \mathfrak{Y}_{JLm}\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}cQt}.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung sowie der Definitionen (135.17) und (135.22) bekommen wir

$$\int A \mathfrak{Y}^M_{Jm}(\mathfrak{n})\, \mathrm{d}\Omega = 4\pi \mathrm{i}^J A'_M(QJm),$$

$$\int A \mathfrak{Y}^E_{Jm}(\mathfrak{n})\, \mathrm{d}\Omega = 4\pi \mathrm{i}^{J+1} A'_E(QJm),$$

wobei

$$\mathfrak{A}'_M(QJm) \equiv j_J(Qr)\, \mathfrak{Y}^M_{Jm}\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}cQt} \qquad (135.27)$$

das *komplexe Potential eines magnetischen Multipols* und

$$\mathfrak{A}'_E(QJm) \equiv \frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}cQt}}{\sqrt{2J+1}} \left\{ \sqrt{J}\, j_{J+1}(Qr)\, \mathfrak{Y}_{J,\,J+1,\,m}\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right) - \right.$$

$$\left. - \sqrt{J+1}\, j_{J-1}(Qr)\, \mathfrak{Y}_{J,\,J-1,\,m}\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right) \right\} \qquad (135.28)$$

das *komplexe Potential eines elektrischen Multipols* sind.

Die Potentiale (135.27) und (135.28) befriedigen die Wellengleichung (134.1) mit der Nebenbedingung (134.2) und bilden ein orthogonales Funktionensystem, das nach der Vorschrift

$$\int \mathfrak{A}'_\lambda(QJm)\, \overset{*}{\mathfrak{A}'_{\lambda'}}(Q'J'm')\, \mathrm{d}^3\mathfrak{r} = \frac{\pi}{2Q^2}\,\delta(Q - Q')\, \delta_{JJ'}\delta_{\lambda\lambda'}\delta_{mm'}$$

normiert ist; dabei ist $\lambda = E, M$. Es wird über den ganzen Raum integriert. Die Wellenzahlen Q und Q' variieren stetig zwischen 0 und ∞. Diese Potentiale sind die Eigenfunktionen der Operatoren $\boldsymbol{J}^2$ und $\boldsymbol{J}_z$ zu den Eigenwerten $J(J+1)$ und m. Das Vektorpotential des magnetischen Multipols $\mathfrak{A}'_M(QJm)$ hat die Parität $(-1)^J$, während das Vektorpotential des elektrischen Multipols $\mathfrak{A}'_E(QJm)$ die Parität $(-1)^{J+1}$ hat.

Man verwendet bequemer ein Potential mit quasidiskreten $\mathfrak{Q}$-Werten. Dazu setzen wir voraus, daß alle Potentiale in einem Volumen $\mathscr{V}$ definiert sind, das von einer ideal leitenden Kugel mit dem sehr großen Radius R begrenzt wird. Die Größe Q in (135.27) und (135.28) nimmt dann die aus der Bedingung

$$j_J(QR) = 0$$

bestimmten diskreten Werte an. Für diskrete Q-Werte kann man statt der sphärischen Bessel-Funktionen die dazu proportionalen Funktionen $f_J(Qr)$ mit der Normierungsvorschrift

$$\int_0^R f_J(Qr)\, f_J(Q'r)\, r^2 \mathrm{d}r = \mathscr{V}\,\delta_{QQ'} \tag{135.29}$$

einführen.

Wir definieren jetzt die komplexen Potentiale der Multipole durch die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{A}_M(QJm) &\equiv \left[\frac{2\pi\hbar c}{Q\mathscr{V}}\right]^{1/2} f_J(Qr)\, \mathfrak{Y}_{Jm}^M\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}cQt}, \\ \mathfrak{A}_E(QJm) &\equiv \left[\frac{2\pi\hbar c}{(2J+1)\,Q\mathscr{V}}\right]^{1/2} \left\{\sqrt{J}\, f_{J+1}(Qr)\, \mathfrak{Y}_{J,\,J+1,\,m}\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right) - \right. \\ &\quad \left. - \sqrt{J+1}\, f_{J-1}(Qr)\, \mathfrak{Y}_{J,\,J-1,\,m}\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\right\} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}cQt}. \end{aligned}\right\} \tag{135.30}$$

Zum Potential $\mathfrak{A}_M$ gehört eine *magnetische Multipolstrahlung* mit der elektrischen und der magnetischen Feldstärke

$$\mathfrak{E}_M(QJm) = \mathrm{i}Q\,\mathfrak{A}_M(QJm); \quad \mathfrak{H}_M(QJm) = \mathrm{rot}\ \mathfrak{A}_M(QJm).$$

Die elektrische Feldstärke steht senkrecht auf dem Ortsvektor: $\mathfrak{r}\mathfrak{E}_M = 0$. Die elektrische Feldstärke in einer elektromagnetischen Welle steht bei magnetischer Strahlung immer senkrecht auf dem Ortsvektor, in dessen Richtung die Welle fortschreitet. Die letzte Gleichung folgt unmittelbar aus (135.27), da die Vektor-Kugelfunktion $Y_{Jm}^M(\vec{\mathfrak{r}}/r)$ senkrecht auf $\mathfrak{r}$ steht.

Das Potential $\mathfrak{A}_E(QJm)$ gehört zu einer *elektrischen Multipolstrahlung* mit der elektrischen und magnetischen Feldstärke

$$\mathfrak{E}_E(QJm) = \mathrm{i}Q\,\mathfrak{A}_E(QJm); \quad \mathfrak{H}_E(QJm) = \mathrm{rot}\ \mathfrak{A}_E(QJm).$$

In einer elektrischen Multipolstrahlung steht die magnetische Feldstärke senkrecht auf dem Ortsvektor, in dessen Richtung die Welle fortschreitet: $\mathfrak{r}\mathfrak{H}_E = 0$. Zwischen den Potentialen $\mathfrak{A}_M$ und $\mathfrak{A}_E$ besteht die Beziehung

$$\mathfrak{A}_E(QJm) = \frac{1}{\mathrm{i}Q}\,\mathrm{rot}\ \mathfrak{A}_M(QJm),$$

daher gelten die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E}_E(QJm) &= \mathfrak{H}_M(QJm) = \mathrm{rot}\ \mathfrak{A}_M(QJm) = \mathrm{i}Q\,\mathfrak{A}_E(QJm), \\ \mathfrak{E}_M(QJm) &= -\,\mathfrak{H}_E(QJm) = \mathrm{i}Q\,\mathfrak{A}_M(QJm). \end{aligned}\right\} \tag{135.31}$$

Die Potentiale (135.30) bilden ein vollständiges Vektorsystem in dem Unterraum der Vektoren mit div $\mathfrak{A} = 0$. Ein beliebiges reelles Vektorpotential $\mathfrak{A}$ eines elektromagnetischen Feldes mit div $\mathfrak{A} = 0$ kann daher als Superposition der Potentiale (135.30) dargestellt werden

$$\mathfrak{A} = \sum_{Q\lambda Jm} \left\{a_\lambda(QJm)\, \mathfrak{A}_\lambda(QJm) + a_\lambda^*(QJm)\, \mathfrak{A}_\lambda^*(QJm)\right\}. \qquad (135.32)$$

Unter Verwendung von (135.31) kann man die Energie eines elektromagnetischen Feldes mit dem Potential (135.32) berechnen:

$$H_{\mathrm{kl}} = \frac{1}{8\pi}\int\left\{\left(\frac{1}{c}\frac{\partial\mathfrak{A}}{\partial t}\right)^2 + (\mathrm{rot}\,\mathfrak{A})^2\right\} d^3\mathfrak{r} =$$

$$= \frac{c\hbar}{2}\sum_{Q\lambda Jm} Q\left\{a_\lambda(QJm)\, a_\lambda^*(QJm) + a_\lambda^*(QJm)\, a_\lambda(QJm)\right\}.$$

Man gelangt von der Funktion H_{kl} zum Hamilton-Operator, indem man die Amplituden a_λ und a_λ^* durch die Operatoren $\boldsymbol{a}_\lambda$ und $\boldsymbol{a}_\lambda^\dagger$ ersetzt, die die Vertauschungsregeln

$$[\boldsymbol{a}_\lambda, \boldsymbol{a}_{\lambda'}] = [\boldsymbol{a}_\lambda^\dagger, \boldsymbol{a}_{\lambda'}^\dagger] = 0,$$

$$[\boldsymbol{a}_\lambda(QJm), \boldsymbol{a}_{\lambda'}^\dagger(Q'J'm')] = \delta_{QQ'}\delta_{JJ'}\delta_{mm'}\delta_{\lambda\lambda'} \qquad (135.33)$$

erfüllen. Der Hamilton-Operator des elektromagnetischen Feldes kann also in der Form

$$\boldsymbol{H}_\Phi = \sum_{QJ\lambda m} \hbar c Q\left[\boldsymbol{a}_\lambda^\dagger(QJm)\, \boldsymbol{a}_\lambda(QJm) + \frac{1}{2}\right] \qquad (135.34)$$

geschrieben werden.

Der Operator $\boldsymbol{n}_\lambda = \boldsymbol{a}_\lambda^\dagger \boldsymbol{a}_\lambda$ ist der Teilchenzahloperator für die Photonen der betreffenden Multipolstrahlung. In Zuständen mit einer bestimmten Photonenzahl hat auch die Energie einen bestimmten Wert. Jedes Photon im Zustand λQJm hat die Drehimpulsprojektion $\hbar m$, so daß der Operator für die gesamte Drehimpulsprojektion des Feldes

$$\boldsymbol{M}_z = \sum_{QJ\lambda m} \hbar m\, \boldsymbol{a}_\lambda^\dagger(QJm)\, \boldsymbol{a}_\lambda(QJm)$$

ist. Führen wir in (135.32) statt der Amplituden die Operatoren ein, so erhalten wir den Operator für das Vektorpotential in der Besetzungszahldarstellung

$$\boldsymbol{\mathfrak{A}} = \sum_{QJ\lambda m} \left\{\boldsymbol{a}_\lambda(QJm)\, \mathfrak{A}_\lambda(QJm) + \boldsymbol{a}_\lambda^\dagger(QJm)\, \mathfrak{A}_\lambda^*(QJm)\right\}. \qquad (135.35)$$

§ 136. Emission und Absorption von Photonen

Die in §§ 134 und 135 behandelten Hamilton-Operatoren für das elektromagnetische Feld gehören zu einem freien Feld ohne elektrische Ladungen. In diesem Falle ist, wie wir gesehen haben, der Photonenzahloperator mit dem Hamilton-Operator vertauschbar, und die Photonenzahl ist ein Integral der Bewegung. Sind

in einem System elektrische Ladungen vorhanden, so bleibt die Photonenzahl im System wegen der Emission und Absorption von Photonen nicht erhalten. In diesem Paragraphen wollen wir die Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes mit Atomen, Molekülen und Atomkernen in der Näherung betrachten, daß man diese Systeme als ruhend ansehen kann, d. h. als unendlich schwer im Vergleich zur Photonenmasse. Bei dieser Näherung lassen wir von vornherein den Rückstoß bei der Emission und Absorption von Photonen außer Acht.

Den Zustand der atomaren Systeme (Atom, Molekül, Kern usw.) beschreiben wir in der Ortsdarstellung, den Zustand des Feldes in der Besetzungszahldarstellung, die für die Untersuchung von Systemen mit veränderlicher Teilchenzahl zweckmäßig ist. Unter Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen dem atomaren System und dem Feld ist der Hamilton-Operator des ganzen Systems gleich der Summe der Operatoren

$$\boldsymbol{H}_0 = \boldsymbol{H}_a + \boldsymbol{H}_\Phi,$$

wo $\boldsymbol{H}_a$ der Hamilton-Operator des atomaren Systems mit den Eigenwerten $\varepsilon_{\nu I}$ und den Eigenfunktionen $\varphi_{\nu IM}$ und $\boldsymbol{H}_\Phi$ der durch den Ausdruck (135.34) definierte Feldoperator sind. In nichtrelativistischer Näherung ist der Hamilton-Operator für die Wechselwirkung eines Teilchens ohne Spin (Masse μ, Ladung e) mit dem elektromagnetischen Feld (Vektorpotential A) nach § 58

$$\boldsymbol{H}_w = -\frac{e}{\mu c}\mathfrak{A}\mathfrak{p}. \tag{136.1}$$

Enthält das atomare System mehrere geladene Teilchen, so ist $\mathfrak{p}$ durch $\sum_i \mathfrak{p}_i$ zu ersetzen. In der Ortsdarstellung ist der Operator $\mathfrak{A}$ eine Funktion des Ortes und der Zeit. In der Besetzungszahldarstellung wird der Operator $\mathfrak{A}$ durch die Formel (135.35) gegeben.

Der Anfangszustand des Systems (ohne Wechselwirkung) werde durch die Funktion

$$\Psi_i = |\ldots n_\lambda(Jm)\ldots\rangle\, \varphi_{\nu IM} \tag{136.2}$$

beschrieben; die Funktion $|\ldots n_\lambda(Jm)\ldots\rangle$ beschreibt den Feldzustand, die Funktion $\varphi_{\nu IM}$ den Zustand des atomaren Systems. Wir wollen die Übergangswahrscheinlichkeit in einen Endzustand berechnen, der der Emission eines Photons λJm beim Übergang des atomaren Systems aus dem Zustand $\varphi_{\nu IM}$ in den Zustand $\varphi_{\nu' I' M'}$ entspricht. Die Wellenfunktion dieses Endzustandes ist

$$\Psi_f = |\ldots n_\lambda(J_m) + 1, \ldots\rangle\, \varphi_{\nu' I' M'}. \tag{136.3}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Sekunde aus dem Zustand Ψ_i in den Zustand Ψ_f unter dem Einfluß der Wechselwirkung (136.1) ist in erster Ordnung der Störungstheorie

$$P_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar}\,|\langle\Psi_f|\boldsymbol{H}_w|\Psi_i\rangle|^2\,\delta(\varepsilon_f + \hbar c Q - \varepsilon_i).$$

In diesen Ausdruck setzen wir (136.1) — (136.3) und (135.35) ein und beachten, wie die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der Photonen wirken; so ergibt sich

$$P_{fi}(\lambda Jm) = \frac{2\pi}{\hbar c^2}\{n_\lambda(Jm)+1\}\left|\int \mathfrak{A}_\lambda^*(QJm)\,\mathfrak{j}\,d\tau\right|^2 \delta(\varepsilon_f + \hbar cQ - \varepsilon_i), \tag{136.4}$$

wo

$$\mathfrak{j} \equiv \frac{e\hbar}{i\mu}\varphi^*_{\nu' I' M'}\nabla\varphi_{\nu I M}$$

das Matrixelement der elektrischen Stromdichte für den Übergang ist. Für Teilchen mit dem Spin 1/2 ist das Matrixelement des Stromes beim Übergang in nichtrelativistischer Näherung

$$\mathfrak{j} = \frac{e\hbar}{i\mu}\varphi^*_{\nu' I' M'}\nabla\varphi_{\nu I M} + \frac{e\hbar}{2\mu}\left[\nabla\times\{\varphi^*_{\nu' I' M'}\vec{\sigma}\varphi_{\nu I M}\}\right], \tag{136.4a}$$

mit der vektoriellen Pauli-Matrix $\vec{\sigma}$ und den zweikomponentigen Funktionen φ (s. (65.13)). Bei relativistischer Beschreibung wird das Matrixelement des Stromes beim Übergang

$$\mathfrak{j} = ec(\Psi_{\nu' I' M'}\vec{\alpha}\Psi_{\nu I M}) \tag{136.4b}$$

durch die Diracschen Matrizen $\vec{\alpha}$ und die vierkomponentigen Diracschen Funktionen ausgedrückt, die den Zustand des Teilchens mit dem Spin 1/2 im atomaren System beschreiben.

Normalerweise interessieren uns nicht Zustände mit bestimmten Werten von M und M'; deshalb hat man $P_{fi}(\lambda Jm)$ über alle möglichen Werte von M' zu summieren und über die Anfangszustände mit verschiedenen M-Werten zu mitteln. Pro Energieeinheit befinden sich im Volumen $\mathcal{V}Q^2/2\pi^2\hbar c$ Photonen. Durch Integration über alle möglichen Energien des emittierten Photons erhalten wir den endgültigen Ausdruck für die Emissionswahrscheinlichkeit eines Photons vom Typ λ mit dem Drehimpuls J (pro Sekunde)

$$P_{fi}(\lambda J) = \frac{Q^2\mathcal{V}}{(2I+1)\pi\hbar^2c^3}\sum_{M'M}[n_\lambda(Jm)+1]\left|\int \mathfrak{A}_\lambda^*(QJm)\,\mathfrak{j}\,d\tau\right|^2, \tag{136.5}$$

mit $\hbar cQ = \varepsilon_i - \varepsilon_f$. Für eine Strahlung vom elektrischen Typ ist $\lambda = E$ zu setzen und der Ausdruck für $\mathfrak{A}_E$ aus (135.30) zu verwenden. Für eine Strahlung vom magnetischen Typ ist $\lambda = M$ und $\mathfrak{A}_M$ (135.30) zu entnehmen.

Zu jedem Übergang $\nu I \to \nu' I'$ gehören Multipolstrahlungen mit solchen Werten λJm, für die die Matrixelemente in (136.5) von Null verschieden sind. Die Bedingungen, unter denen diese Matrixelemente nicht Null sind, heißen Auswahlregeln. Diese Bedingungen sind gerade die Erhaltungssätze für den Gesamtdrehimpuls $|I' - I| \leqq J \leqq I' + I$, die Drehimpulsprojektion $M' + m = M$ und die Parität. Der Erhaltungssatz für die Parität fordert, daß das atomare System bei der Emission eines Photons vom Typ EJ (elektrische Multipolstrahlung) seine Parität um $(-1)^J$ ändert; bei der Emission eines Photons MJ muß das atomare System seine Parität um $(-1)^{J+1}$ ändern.

Die Wahrscheinlichkeit, daß das atomare System Photonen emittiert, ist zu $n_\lambda + 1$ proportional. Die Emissionswahrscheinlichkeit für $n_\lambda = 0$ wird als Wahrscheinlichkeit der *spontanen Emission* bezeichnet. Die Quantisierung des elektromagnetischen Feldes erklärt also ganz natürlich die spontane Photonenemission, über die in § 78 gesprochen wurde.

Analog kann man die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Anfangszustand (136.3) in den Endzustand

$$\Psi = |\ldots n_\lambda(Jm) - 1, \ldots\rangle\, \varphi_{\nu' I' M'}$$

mit einem Photon weniger als im Anfangszustand berechnen. Die entsprechende Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit ist

$$P_{fi}(\lambda J) = \frac{\mathscr{V} Q^2}{\hbar^2 (2I+1)\, \pi c^3} \sum_{M'M} n_\lambda(Jm) \left| \int \mathfrak{A}_\lambda(QJm)\, \mathfrak{j}\, d\tau \right|^2, \tag{136.6}$$

mit $\hbar c Q = \varepsilon_f - \varepsilon_i$. Die Auswahlregeln für die Absorption von Photonen einer bestimmten Multipolstrahlung sind dieselben wie für die Emission. Natürlich ist nach (136.6) die Absorptionswahrscheinlichkeit der Zahl der betreffenden Photonen im Anfangszustand proportional.

Die Wellenfunktionen $\varphi_{\nu IM}$ für das atomare System, die über die Stromdichte des Übergangs $\mathfrak{j}$ (136.4) in die Matrixelemente (136.5) und (136.6) eingehen, sind nur innerhalb des atomaren Systems von Null verschieden. Bei der Emission ultravioletter oder langwelligerer elektromagnetischer Strahlung in Atomen und Molekülen und bei der Emission von γ-Strahlung in Atomkernen ist gewöhnlich die Ungleichung $QR_0 \ll 1$ erfüllt, wenn R_0 der Radius des Systems ist. In diesen Fällen kann man die Matrixelemente in der langwelligen Näherung berechnen, d. h., statt der sphärischen Bessel-Funktionen in $\mathfrak{A}_\lambda$ deren asymptotische Ausdrücke verwenden

$$j_J(Qr) \approx \frac{(Qr)^J}{1 \cdot 3 \cdot 5 \ldots (2J+1)}, \quad Qr \ll 1. \tag{136.7}$$

In der langwelligen Näherung ist die Emissionswahrscheinlichkeit für ein Photon vom Typ J der $2J+1$-ten Potenz der Photonenenergie proportional

$$P_{fi}(\lambda J) \sim Q^{2J+1}. \tag{136.8}$$

Für die Photonen der magnetischen Multipolstrahlung kann man sich davon leicht überzeugen, indem man $\mathfrak{A}_M$ aus (135.30) direkt in (136.5) einsetzt und (136.7) verwendet. Bei der Berechnung der Emissionswahrscheinlichkeit für Photonen elektrischer Multipolstrahlung kann man in der langwelligen Näherung die Näherungsgleichung

$$\operatorname{rot} \mathfrak{L}(j_J Y_{Jm}) \approx i(J+1) \nabla (j_J Y_{Jm})$$

benutzen, die sich einfach mittels der Operatoridentität

$$\operatorname{rot}[\mathfrak{r} \times \nabla] = \mathfrak{r} \nabla^2 - \nabla \left(1 + r\frac{\partial}{\partial r}\right)$$

ergibt.

§ 137*. Erzeugung und Verstärkung elektromagnetischer Strahlung durch Systeme mit „negativer Temperatur"

Die Emissionswahrscheinlichkeit für ein Photon pro Zeiteinheit beim Übergang eines atomaren Systems aus dem Zustand i in den Zustand f kann man nach (136.5) in der Form

$$P_{fi}(\lambda Jm) = [n_\lambda(Jm) + 1]\, P_{fi}(\lambda Jm)_{sp} \tag{137.1}$$

schreiben; $P_{fi}(\lambda Jm)_{sp}$ ist die Wahrscheinlichkeit der spontanen Emission, d. h. der Emission für $n_\lambda = 0$. Unter normalen Umständen werden die Photonen von Systemen mit wenigen angeregten Atomen (Molekülen, Kernen usw.) und bei geringer Strahlungsintensität emittiert; es handelt sich daher nur um spontane Emission.

Induzierte Emission wird in Systemen mit großer Strahlungsdichte beobachtet, wenn es in jedem Zeitpunkt genügend viele angeregte Atome gibt, die mit den Photonen wechselwirken. Große Strahlungsdichten und lange Lebensdauern der angeregten Zustände begünstigen die induzierte Emission. Wie in § 80 gezeigt worden ist, ist die Lebensdauer angeregter Zustände der Übergangswahrscheinlichkeit unter Emission eines Photons pro Sekunde umgekehrt proportional. Da die Emissionswahrscheinlichkeit für ein Photon proportional zu Q^{2J+1} ist, sollte man große Lebensdauern für atomare Systeme erwarten, die langwellige Photonen emittieren. Es ist daher nicht zufällig, daß die ersten Untersuchungen über induzierte Übergänge mit Rundfunkwellen angestellt wurden. Die Untersuchung der Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen im Hochfrequenzbereich mit Kernen, Atomen und Molekülen in verschiedenen Zuständen bildet einen neuen Zweig in der Physik — die *Hochfrequenzspektroskopie* [107]. In der letzten Zeit ist es gelungen, auch im optischen Bereich induzierte Übergänge zu beobachten.

Besonders deutlich tritt induzierte Emission in *Molekularverstärkern* und *-generatoren* in Erscheinung, die man auch *Maser* oder *Quantengeneratoren* nennt. Die erste Theorie eines Molekulargenerators stammt von Bassow und Prochorow [108]. Der erste Maser wurde mit einem Strahl von Ammoniakmolekülen verwirklicht [109], später wurden auch feste Paramagnetika verwendet.

Wir wollen die Arbeitsweise von Generatoren und Verstärkern elektromagnetischer Strahlung auf Grund der induzierten Emission erklären. Dazu betrachten wir ein System aus Atomen (Molekülen), die sich in den beiden Energiezuständen ε_0 und ε_1 befinden können ($\varepsilon_1 > \varepsilon_0$). N sei die Gesamtzahl der Atome, N_0 die Zahl der Atome mit der Energie ε_0, $N_1 = N - N_0$ die Zahl der Atome mit der Energie ε_0. Unter dem Einfluß des elektromagnetischen Feldes mit der Frequenz $\omega = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\hbar}$ können die Atome aus dem Zustand ε_0 durch Absorption von Photonen in den Zustand ε_1 gelangen. Die Atome im Zustand ε_1 können Photonen emittieren und in den Zustand ε_0 übergehen. $\Pi(0 \to 1)$ sei die Zahl der Übergänge pro Sekunde unter Photonenabsorption, $\Pi(1 \to 0)$ die Zahl der Übergänge mit Photonenemission. Das Verhältnis dieser Zahlen ist

$$\eta \equiv \frac{\Pi(1 \to 0)}{\Pi(0 \to 1)} = \frac{(n+1)\, N_1}{n N_0}, \tag{137.2}$$

wo n die Zahl der Photonen mit einer bestimmten Frequenz, Polarisation und Fortpflanzungsrichtung ist.

Für $\eta < 1$ absorbiert das System die elektromagnetische Strahlung; für $\eta > 1$ wirkt das System als Verstärker der Strahlung, da die Zahl der emittierten Photonen größer als die der absorbierten ist. Wir interessieren uns für das System als Verstärker. Wir müssen daher nur die induzierte Emission ins Auge fassen, weil nur die bei induzierten Übergängen emittierten Photonen zu den Photonen der einfallenden Strahlung kohärent sind.

Soll ein System als Verstärker wirken, so muß die Ungleichung $N_1 > N_0$ gelten. Unter normalen Verhältnissen ist die umgekehrte Ungleichung erfüllt. Im thermodynamischen Gleichgewicht wird die relative Zahl der Moleküle in den beiden Zuständen durch die Formel

$$\left(\frac{N_1}{N_0}\right)_{\text{therm}} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\Theta}\right), \tag{137.3}$$

gegeben, in der Θ die Temperatur des Systems in Energieeinheiten ist. Durch die Wechselwirkung mit den Photonen gelangt das System in einen Nichtgleichgewichtszustand, für den $N_1/N_0 > (N_1/N_0)_{\text{therm}}$ ist. Mit zunehmender Photonendichte im System wird auch das Verhältnis N_1/N_0 größer. Da mit zunehmender Photonendichte die Wahrscheinlichkeit induzierter Übergänge größer wird, wird die Lebensdauer des angeregten Zustandes kleiner. Infolgedessen kann durch Vergrößerung der Photonendichte in einem System das Verhältnis N_1/N_0 nicht größer als 1 werden. Im Zustand mit $N_1 = N_0 = N/2$ hört die Energieabsorption auf, es tritt Sättigung ein. Der Sättigungszustand konnte im Bereich von Hochfrequenzwellen beobachtet werden.

Zustände mit $N_1/N_0 > (N_1/N_0)_{\text{therm}}$ sind thermodynamisch Nichtgleichgewichtszustände. Man kann diese Zustände durch die Formel

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\Theta_{\text{eff}}}\right), \tag{137.4}$$

beschreiben, wo Θ_{eff} ein Parameter ist; man bezeichnet diesen Parameter als *effektive Temperatur*. Zu Zuständen mit $N_1/N_0 > 1$ gehören negative Parameterwerte Θ_{eff}, d. h. *negative effektive Temperaturen*. Diese Bezeichnung ist mit Vorsicht zu verwenden.

Systeme, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden und für die irgendwie Zustände mit $N_1 > N_0$ hergestellt wurden, bezeichnet man als Systeme mit „negativer Temperatur". Systeme mit negativer Temperatur verstärken die einfallende elektromagnetische Strahlung mit der Frequenz $\omega = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\hbar}$, weil in diesen Systemen die Zahl der durch induzierte Übergänge emittierten Photonen größer als die Zahl der absorbierten Photonen ist. Versieht man das System im Zustand der „negativen Temperatur" mit reflektierenden Begrenzungen, so können die an den Begrenzungen reflektierten Photonen in demselben Zustand an den Ursprungsort zurückkehren, in dem sie ihn verlassen haben. Es entsteht also eine positive Rückkopplung. Unter gewissen Bedingungen verursacht diese eine Selbstanregung (s. zum Beispiel [110]). Die Bedingungen für die Selbstanregung

sind dann gegeben, wenn die vom System abgegebene Leistung größer als die Verlustleistung im System ist (Energieübertragung an thermische Schwingungen u. a.). Die vom Generator erzeugte Energie wird dem System entnommen, das zur Aufrechterhaltung der „negativen Temperatur" dient. Um Generatoren und Verstärker elektromagnetischer Strahlung unter Ausnutzung der induzierten Emission zu bauen, muß man thermodynamische Nichtgleichgewichtszustände mit negativer effektiver Temperatur schaffen können. Gegenwärtig sind viele Methoden vorgeschlagen (und teilweise verwirklicht) worden, in Gasen und Festkörpern „negative Temperaturen" zu erzeugen und sie dann im infraroten und optischen Spektralbereich zu verwenden. Die Besonderheiten dieser Generatoren und Verstärker und die Methoden zur Erzeugung „negativer Temperaturen" sind in den Übersichtsartikeln [110, 111] dargestellt.

§ 138. Zweite Quantisierung eines Bosonenfeldes

Bisher haben wir uns in diesem Kapitel mit der Quantisierung kleiner Gitterschwingungen in Festkörpern und mit der Quantisierung des elektromagnetischen Feldes befaßt; bei der letzteren haben wir die klassische Hamilton-Funktion als Hamilton-Funktion eines Systems nicht wechselwirkender Oszillatoren geschrieben und haben dann die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Bose-Teilchen eingeführt. Wir wollen jetzt die allgemeine Methode der Feldquantisierung für Bose-Teilchen kennenlernen.

$\psi_i(\mathfrak{r}, t)$ seien die Komponenten eines Feldes. Das können zum Beispiel die Komponenten $\vec{\xi}_j(\mathfrak{r}, t)$ des Verschiebungsfeldes der Atome aus den Ruhelagen in einem Festkörper (s. § 132) oder die Komponenten des Vektorpotentials in einem elektromagnetischen Feld sein usw. In der klassischen Theorie betrachtet man die Wellenfunktionen $\psi_i(\mathfrak{r}, t)$ als Koordinaten des Feldes (dynamische Variable), die zu einem bestimmten Zeitpunkt in jedem Raumpunkt $\mathfrak{r}$ gegeben sind. Die Feldkoordinaten $\psi_i(\mathfrak{r}, t)$ unterliegen gewissen Bewegungsgleichungen. Die Bewegungsgleichungen der Feldkoordinaten können in Lagrange-Form geschrieben werden. Dazu führt man die Lagrange-Dichte $\mathscr{L}(\psi_i)$ als Funktional von $\psi_i(\mathfrak{r}, t)$ und der ersten Orts- und Zeitableitungen der Wellenfunktion ein. Die Lagrange-Funktion des Feldes ist das Integral der Lagrange-Dichte über den ganzen Raum

$$L = \int \mathscr{L}(\psi_i)\, \mathrm{d}^3\mathfrak{r}.$$

Die Bewegungsgleichungen der Feldkoordinaten ergeben sich aus dem Variationsprinzip

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L\,\mathrm{d}t = \delta \int \mathscr{L}(\psi_i)\, \mathrm{d}^3\mathfrak{r}\,\mathrm{d}t = 0. \tag{138.1}$$

Die Variation erfolgt unabhängig für jede Feldkomponente unter der Nebenbedingung, daß die Variationen $\delta\psi_i$ für $t = t_1, t_2$ und an der Oberfläche des Volumens, in dem das Feld betrachtet wird, gleich Null sind. Die Feldkoordinaten (Wellenfunktionen) ψ_i können komplex sein; $\mathscr{L}$ hängt dann von ψ_i und ψ_i^* ab, und

die Variation in (138.1) erfolgt für die beiden Funktionen unabhängig, da ein komplexes Feld zwei unabhängigen reellen Feldern äquivalent ist.

Die aus (138.1) folgende Bewegungsgleichung ist

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial\left[\frac{\partial \psi_i}{\partial t}\right]}+\sum_{k=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_k}\left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial\left(\frac{\partial \psi_i}{\partial x_k}\right)}\right]-\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_i}=0. \tag{138.2}$$

Wir wollen die Lagrange-Dichten und die zugehörigen Bewegungsgleichungen (138.2) für einige Felder explizit angeben.

a) Reelles Verschiebungsfeld der Atome in einem Festkörper. Die Lagrange-Dichte ist

$$\mathcal{L}=\frac{\varrho}{2}\sum_{j=1}^{3\sigma}\left\{\left(\frac{\partial \xi_j}{\partial t}\right)^2-s_j^2\sum_k\left(\frac{\partial \xi_j}{\partial x_k}\right)^2\right\},\quad j=1,2,\ldots,3\sigma.$$

Die 3σ Verschiebungsvektoren (σ ist die Zahl der Atome in einer Elementarzelle des Kristalls) erfüllen eine Bewegungsgleichung zweiter Ordnung in der Zeit:

$$\frac{\partial^2 \xi_j}{\partial t^2}-s_j^2\nabla^2\xi_j=0.$$

b) Das reelle Feld des Vektorpotentials $\mathfrak{A}$ mit der zusätzlichen Bedingung $\operatorname{div}\mathfrak{A}=0$ genügt der Wellengleichung

$$\frac{\partial^2\mathfrak{A}}{\partial t^2}-c^2\nabla^2\mathfrak{A}=0,$$

zu der die Lagrange-Dichte

$$\mathcal{L}=\frac{1}{8\pi}\left\{\frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial\mathfrak{A}}{\partial t}\right)^2-(\operatorname{rot}\mathfrak{A})^2\right\}$$

gehört.

c) Komplexes skalares Feld ψ, das eine Gleichung erster Ordnung in der Zeit erfüllt

$$\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}-\boldsymbol{H}_{\mathrm{Sch}}\right)\psi=0\quad\text{mit}\quad\boldsymbol{H}_{\mathrm{Sch}}=-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}+V(\mathfrak{r}).$$

Zum Feld ψ gehört die Lagrange-Dichte

$$\mathcal{L}=\psi^*\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}-\boldsymbol{H}_{\mathrm{Sch}}\right)\psi.$$

In § 139 werden ein komplexes und ein reelles skalares Feld mit einer Gleichung zweiter Ordnung in der Zeit betrachtet.

Zu jeder Feldkomponente ψ_i kann man den kanonisch konjugierten Impuls

$$\pi_i=\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\left[\frac{\partial\psi_i}{\partial t}\right]} \tag{138.3}$$

bilden.

Die Hamilton-Dichte wird durch den Ausdruck

$$\mathcal{H}=\sum_i\pi_i\frac{\partial\psi_i}{\partial t}-\mathcal{L} \tag{138.4}$$

gegeben, und die vollständige Hamilton-Funktion ist

$$H_{\mathrm{kl}} = \int \mathscr{H} \, \mathrm{d}^3 \mathfrak{r}. \tag{138.5}$$

Man gelangt von den klassischen Größen — den Feldkoordinaten (c-Zahlen) — zu den quantisierten Größen (q-Zahlen), indem man die ψ_i und die zugehörigen kanonisch konjugierten Impulse π_i durch die entsprechenden Operatoren ersetzt, die bestimmte Vertauschungsregeln zu erfüllen haben. Da ψ_i und π_i zeitabhängig sind, hängen die erhaltenen Operatoren ebenfalls von der Zeit ab, was dem Heisenberg-Bild entspricht. Die Vertauschungsregeln für die Feldkoordinaten und -impulse werden in Analogie zu den Vertauschungsregeln für die Koordinaten und Impulse von Teilchen im Schrödinger-Bild aufgestellt:

$$[\boldsymbol{r}_k, \boldsymbol{r}_l] = [\boldsymbol{p}_k, \boldsymbol{p}_l] = 0, \quad [\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{p}_k] = \mathrm{i}\hbar \delta_{lk}.$$

Da die Operatoren im Heisenberg-Bild zu ein und derselben Zeit denselben Vertauschungsregeln gehorchen wie die Operatoren im Schrödinger-Bild, kann man für die Feldoperatoren fordern

$$\left.\begin{aligned} [\boldsymbol{\psi}_l(\mathfrak{r}', t), \boldsymbol{\psi}_k(\mathfrak{r}, t)] &= [\boldsymbol{\pi}_l(\mathfrak{r}', t), \boldsymbol{\pi}_k(\mathfrak{r}, t)] = 0, \\ [\boldsymbol{\psi}_l(\mathfrak{r}', t), \boldsymbol{\pi}_k(\mathfrak{r}, t)] &= \mathrm{i}\hbar \delta_{ik} \delta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}). \end{aligned}\right\} \tag{138.6}$$

Wir wollen die explizite Gestalt der kanonisch konjugierten Impulse, der Hamilton-Operatoren und der Vertauschungsregeln für die drei oben betrachteten Felder bestimmen.

a) Reelles Verschiebungsfeld der Atome in einem Festkörper. Zum Operator $\boldsymbol{\xi}_j$ für den Verschiebungsvektor gehören der Impulsoperator $\boldsymbol{\pi}_j = \varrho \dfrac{\partial \vec{\boldsymbol{\xi}}_j}{\partial t}$ und die Hamilton-Dichte

$$\mathscr{H} = \sum \varrho \left(\frac{\partial \xi_j}{\partial t}\right)^2 - \mathscr{L} = \frac{\varrho}{2} \sum_j \left\{ \left(\frac{\partial \xi_j}{\partial t}\right)^2 + s_j^2 \sum_k \left(\frac{\partial \xi_j}{\partial x_k}\right)^2 \right\}.$$

Der Hamilton-Operator ist $\boldsymbol{H} = \int \mathscr{H} \, \mathrm{d}^3 \mathfrak{r}$. Die Vertauschungsrelationen sind

$$\left[\xi_j(\mathfrak{r}', t), \varrho \frac{\partial \xi_l(\mathfrak{r}, t)}{\partial t}\right] = \mathrm{i}\hbar \delta_{jl} \, \delta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}),$$

$$[\xi_j(\mathfrak{r}', t), \xi_l(\mathfrak{r}, t)] = \left[\frac{\partial \xi_j(\mathfrak{r}', t)}{\partial t}, \frac{\partial \xi_l(\mathfrak{r}, t)}{\partial t}\right] = 0.$$

Die erhaltenen Vertauschungsregeln stimmen mit den früher gefundenen (132.17) überein.

b) Reelles Feld eines Vektorpotentials. Dem Operator für die Feldkoordinate $\mathfrak{A}$ entsprechen der Impulsoperator

$$\vec{\boldsymbol{\pi}} = \frac{1}{4\pi c^2} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t}$$

und die Hamilton-Dichte

$$\mathscr{H} = \frac{1}{8\pi} \left\{ \frac{1}{c^2} \left(\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t}\right)^2 + (\operatorname{rot} \mathfrak{A})^2 \right\}.$$

Der vollständige Hamilton-Operator des Feldes ist

$$\boldsymbol{H} = \frac{1}{8\pi} \int \left\{ \frac{1}{c^2} \left(\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t}\right)^2 + (\operatorname{rot} \mathfrak{A})^2 \right\} \mathrm{d}^3 r.$$

Die Vertauschungsregeln sind

$$[\boldsymbol{A}_l(\mathfrak{r}', t), \boldsymbol{A}_k(\mathfrak{r}, t)] = \left[\frac{\partial \boldsymbol{A}_l(\mathfrak{r}', t)}{\partial t}, \frac{\partial \boldsymbol{A}_k(\mathfrak{r}, t)}{\partial t}\right] = 0,$$

$$\left[\boldsymbol{A}_l(\mathfrak{r}', t), \frac{\partial \boldsymbol{A}_k(\mathfrak{r}, t)}{\partial t}\right] = \mathrm{i}\, 4\pi c^2 \hbar\, \delta_{lk} \delta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}').$$

Diese Vertauschungsregeln stimmen mit den früher erhaltenen (134.22), (134.23) und (134.26) überein.

c) Komplexes skalares Feld, das der Schrödinger-Gleichung genügt. Zur Feldkoordinate $\boldsymbol{\psi}$ gehört der konjugierte Impuls

$$\boldsymbol{\pi} = \mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\psi}^*, \mathscr{H} = \mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\psi}^* \frac{\partial \boldsymbol{\psi}}{\partial t} - \mathscr{L} = \boldsymbol{\psi}^* \boldsymbol{H}_{\mathrm{Sch}} \boldsymbol{\psi}.$$

Der Hamilton-Operator des Feldes ist der Operator für die Gesamtenergie $\boldsymbol{H} = \int \boldsymbol{\psi}^* \boldsymbol{H}_{\mathrm{Sch}} \boldsymbol{\psi}\, \mathrm{d}^3 r$. Die Operatoren $\boldsymbol{\psi}^*$ und $\boldsymbol{\psi}$ erfüllen die Vertauschungsregeln

$$\left.\begin{aligned} &[\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{r}', t), \boldsymbol{\psi}(\mathfrak{r}, t)] = [\boldsymbol{\psi}^*(\mathfrak{r}', t), \boldsymbol{\psi}^*(\mathfrak{r}, t)] = 0,\\ &[\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{r}', t), \boldsymbol{\psi}^*(\mathfrak{r}, t)] = \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'). \end{aligned}\right\} \tag{138.7}$$

Die zeitliche Änderung der Feldoperatoren wird durch die üblichen Operatorgleichungen

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial \boldsymbol{\psi}_l}{\partial t} = [\boldsymbol{\psi}_l, \boldsymbol{H}], \quad \mathrm{i}\hbar \frac{\partial \boldsymbol{\pi}_l}{\partial t} = [\boldsymbol{\pi}_l, \boldsymbol{H}] \tag{138.8}$$

bestimmt, wenn $\boldsymbol{H}$ der Hamilton-Operator oder der Energie-Operator des Feldes ist.

Mit Hilfe der Vertauschungsregeln für die Feldkoordinaten und -impulse kann man sich an obigen Beispielen leicht überzeugen, daß die aus (138.8) folgenden Operatorgleichungen den klassischen Bewegungsgleichungen für die Feldkoordinaten entsprechen.

Wir wollen jetzt die Elementaranregungen eines Feldes untersuchen, d. h., wir wollen die Vorstellungen von Feldquanten oder Elementarteilchen einführen. Die Einführung von Feldquanten hängt mit dem Übergang zur Quantenzahl- oder Besetzungszahldarstellung zusammen. Um etwas Bestimmtes vor Augen zu haben, betrachten wir ein Feld mit der Schrödinger-Gleichung

$$\left(\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \boldsymbol{H}_{\mathrm{Sch}}\right) \boldsymbol{\psi} = 0.$$

Die Wellenfunktion in dieser Gleichung wird als in jedem Raum- und Zeitpunkt bestimmte Feldkoordinate aufgefaßt und nicht als Zustandsvektor für die Bewegung eines Teilchens.

Wie im Beispiel *c*) gezeigt wurde, erfüllen die Operatoren für die Feldkoordinate $\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{r}, t)$ und der Operator $\boldsymbol{\psi}^*(\mathfrak{r}, t)$ die Vertauschungsregeln (138.7); zwischen dem Operator $\boldsymbol{\psi}^*$ und dem Impulsoperator besteht die Beziehung $\boldsymbol{\pi} = \mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\psi}^*$. Der Hamilton-Operator des Feldes ist

$$\boldsymbol{H} = \int \boldsymbol{\psi}^*(\mathfrak{r}, t)\, \boldsymbol{H}_{\mathrm{Sch}} \boldsymbol{\psi}(\mathfrak{r}, t)\, \mathrm{d}^3 \mathfrak{r}. \tag{138.9}$$

Wir werden als Grundvolumen des Raumes einen Würfel mit der Kantenlänge L wählen. In diesem Volumen sei ein Satz orthonormierter Funktionen $\varphi_\nu(\mathfrak{r})$ gegeben, die sich in den Quantenzahlen ν unterscheiden (oder in einem Satz mehrerer Quantenzahlen). Die Funktionen φ_ν befriedigen die Beziehungen

$$\int \varphi_{\nu'}^*(\mathfrak{r})\, \varphi_\nu(\mathfrak{r})\, d^3\mathfrak{r} = \delta_{\nu\nu'}. \tag{138.10}$$

Den Operator für die Feldkoordinate $\boldsymbol{\psi}$ und den dazu kanonisch konjugierten Impuls $\boldsymbol{\pi}$ (oder $\boldsymbol{\psi}^*$) kann man nach dem vollständigen Funktionensystem φ_ν entwickeln:

$$\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{r}, t) = \sum_\nu \boldsymbol{a}_\nu(t)\, \varphi_\nu(\mathfrak{r}), \quad \boldsymbol{\psi}^*(\mathfrak{r}, t) = \sum_\nu \boldsymbol{a}_\nu^\dagger(t)\, \varphi_\nu^*(\mathfrak{r}). \tag{138.11}$$

Die neuen Operatoren $\boldsymbol{a}_\nu(t)$ und $\boldsymbol{a}_\nu^\dagger(t)$ sind durch die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{a}_\nu(t) &= \int \boldsymbol{\psi}(\mathfrak{r}, t)\, \varphi_\nu^*(\mathfrak{r})\, d^3\mathfrak{r}, \\ \boldsymbol{a}_\nu^\dagger(t) &= \int \boldsymbol{\psi}^*(\mathfrak{r}, t)\, \varphi_\nu(\mathfrak{r})\, d^3\mathfrak{r} \end{aligned}\right\} \tag{138.12}$$

definiert. Wir wollen die Vertauschungsrelationen für die neuen Operatoren berechnen. Mit (138.12) finden wir

$$[\boldsymbol{a}_\nu(t), \boldsymbol{a}_{\nu'}^\dagger(t)] = \int \varphi_\nu^*(\mathfrak{r})\, \varphi_{\nu'}(\mathfrak{r}')\, [\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{r}, t), \boldsymbol{\psi}^*(\mathfrak{r}', t)]\, d^3\mathfrak{r}\, d^3\mathfrak{r}'.$$

Unter Verwendung von (138.7) und (138.10) erhalten wir daraus

$$[\boldsymbol{a}_\nu(t), \boldsymbol{a}_{\nu'}^\dagger(t)] = \delta_{\nu\nu'}. \tag{138.13}$$

Genauso ergeben sich

$$[\boldsymbol{a}_\nu(t), \boldsymbol{a}_{\nu'}(t)] = [\boldsymbol{a}_\nu^\dagger(t), \boldsymbol{a}_{\nu'}^\dagger(t)] = 0.$$

Nimmt man als Funktionen φ_ν die Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung,

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{Sch}}\varphi_\nu = \varepsilon_\nu \varphi_\nu,$$

so kann man durch Einsetzen von (138.11) in (138.9) den Hamilton-Operator umformen zu

$$\boldsymbol{H} = \sum_{\nu\nu'} \boldsymbol{a}_\nu^\dagger \boldsymbol{a}_{\nu'} \int \varphi_\nu^* \boldsymbol{H}_{\mathrm{Sch}} \varphi_{\nu'}\, d^3\mathfrak{r} = \sum_\nu \boldsymbol{a}_\nu^\dagger \boldsymbol{a}_\nu \varepsilon_\nu. \tag{138.14}$$

Der Energieoperator des Feldes ist nach (138.14) die Summe der Operatoren $\boldsymbol{a}_\nu^\dagger \boldsymbol{a}_\nu \varepsilon_\nu$, wo ε_ν die Energie des Zustandes mit der Quantenzahl ν ist. Der Operator $\boldsymbol{N}_\nu \equiv \boldsymbol{a}_\nu^\dagger \boldsymbol{a}_\nu$ ist daher der Operator für die Zahl der Elementaranregungen des Feldes, der Operator für die Zahl der Quanten oder der Teilchenzahloperator. Der Operator für die Gesamtzahl der Teilchen ist

$$\boldsymbol{N} = \int \boldsymbol{\psi}^*(\mathfrak{r}, t)\, \boldsymbol{\psi}(\mathfrak{r}, t)\, d^3\mathfrak{r} = \sum_\nu \boldsymbol{a}_\nu^\dagger \boldsymbol{a}_\nu = \sum_\nu \boldsymbol{N}_\nu.$$

Der Operator für die Gesamtzahl der Teilchen $\boldsymbol{N}$ und der Teilchenzahloperator $\boldsymbol{N}_\nu$ sind mit dem Hamilton-Operator des Feldes (138.14) vertauschbar. $\boldsymbol{N}$ und $\boldsymbol{N}_\nu$ sind demzufolge Integrale der Bewegung und haben mit dem Hamilton-Operator gemeinsame Eigenfunktionen.

Wir bezeichnen die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{N}_\nu$ zu den Quantenzahlen n_ν mit $|n_\nu\rangle$

$$\boldsymbol{N}_\nu |n_\nu\rangle = n_\nu |n_\nu\rangle. \tag{138.15}$$

Sehen wir uns jetzt die Funktion $\boldsymbol{a}_\nu^\dagger|n_\nu\rangle$ an. Mit Hilfe der Vertauschungsregeln (138.13) kann man leicht zeigen, daß der Teilchenzahloperator N_ν folgendermaßen auf die Funktion $\boldsymbol{a}_\nu^\dagger|n_\nu\rangle$ wirkt:

$$\boldsymbol{N}_\nu(\boldsymbol{a}_\nu^\dagger|n_\nu\rangle) = (\boldsymbol{a}_\nu^\dagger + \boldsymbol{a}_\nu^\dagger \boldsymbol{N}_\nu)|n_\nu\rangle = (n_\nu + 1)\, \boldsymbol{a}_\nu^\dagger|n_\nu\rangle. \tag{138.16}$$

Die Funktion $\boldsymbol{a}_\nu^\dagger|n_\nu\rangle$ ist daher bis auf einen konstanten Faktor gleich der Funktion $|n_\nu + 1\rangle$:

$$\boldsymbol{a}_\nu^\dagger|n_\nu\rangle = \beta|n_\nu + 1\rangle, \tag{138.17}$$

wobei β eine Konstante ist. Da die Wellenfunktionen in der Quantenmechanik nur bis auf einen Phasenfaktor bestimmt sind, kann man β als positive reelle Zahl annehmen. Die Funktion $|n_\nu + 1\rangle$ gehört zu dem Zustand mit der Teilchenzahl $n_\nu + 1$. Der Operator $\boldsymbol{a}_\nu^\dagger$ erhöht nach (138.17) die Zahl der Teilchen von der Sorte ν um 1. Der Operator $\boldsymbol{a}_\nu^\dagger$ ist demnach ein *Erzeugungsoperator*.

Die zu (138.17) hermitesch konjugierte Gleichung ist

$$\langle n_\nu|\boldsymbol{a}_\nu = \langle n_\nu + 1|\beta,$$

deshalb haben wir

$$\langle n_\nu + 1|\beta^2|n_\nu + 1\rangle = \langle n_\nu|\boldsymbol{a}_\nu \boldsymbol{a}_\nu^\dagger|n_\nu\rangle.$$

Da β^2 konstant ist, wird $\langle n_\nu + 1|\beta^2|n_\nu + 1\rangle = \beta^2$; andererseits bekommen wir unter Verwendung der Vertauschungsrelationen (138.13) und der Gleichung (138.15)

$$\langle n_\nu|\boldsymbol{a}_\nu \boldsymbol{a}_\nu^\dagger|n_\nu\rangle = \langle n_\nu|\boldsymbol{N}_\nu + 1|n_\nu\rangle = n_\nu + 1.$$

Der Faktor β in (138.17) ist demnach gleich $\sqrt{n_\nu + 1}$, folglich wird

$$\boldsymbol{a}_\nu^\dagger|n_\nu\rangle = \sqrt{n_\nu + 1}\,|n_\nu + 1\rangle. \tag{138.18}$$

Mit Hilfe der Vertauschungsrelationen (138.13) ergibt sich weiter die Gleichung

$$\boldsymbol{N}_\nu(\boldsymbol{a}_\nu|n_\nu\rangle) = (\boldsymbol{a}_\nu \boldsymbol{N}_\nu - \boldsymbol{a}_\nu)|n_\nu\rangle = (n_\nu - 1)\, \boldsymbol{a}_\nu|n_\nu\rangle,$$

aus der

$$\boldsymbol{a}_\nu|n_\nu\rangle = \gamma|n_\nu - 1\rangle \tag{138.19}$$

mit einer positiven reellen Zahl γ folgt. Der Operator $\boldsymbol{a}_\nu$ setzt nach Gleichung (138.19) die Zahl der Teilchen von der Sorte ν um 1 herab, dieser Operator ist ein *Vernichtungsoperator*. Zur Bestimmung von γ benutzen wir die Gleichung

$$\boldsymbol{a}_\nu^\dagger \boldsymbol{a}_\nu|n_\nu\rangle = n_\nu|n_\nu\rangle. \tag{138.20}$$

Nach (138.19) und (138.18) wird aus der linken Seite dieser Gleichung

$$\boldsymbol{a}_\nu^\dagger \boldsymbol{a}_\nu|n_\nu\rangle = \gamma \boldsymbol{a}_\nu^\dagger|n_\nu - 1\rangle = \gamma \sqrt{n_\nu}|n_\nu\rangle.$$

Diesen Ausdruck setzen wir in (138.20) ein und finden $\gamma = \sqrt{n_\nu}$. Endgültig wird die Anwendung des Operators $\boldsymbol{a}_\nu$ durch die Gleichung

$$\boldsymbol{a}_\nu|n_\nu\rangle = \sqrt{n_\nu}|n_\nu - 1\rangle \tag{138.21}$$

beschrieben. Mit Hilfe der Formeln (138.18) und (138.21) kann man aus der Wellenfunktion des Zustandes $|n_\nu\rangle$ die Wellenfunktionen der Zustände mit einer um 1 größeren oder kleineren Teilchenzahl erhalten. Durch wiederholte Anwendung von (138.18) entsteht aus der Funktion $|0\rangle$ des Vakuumzustandes die Wellenfunktion des n-Teilchen-Zustandes

$$|n\rangle = (n!)^{-1/2}\, (\boldsymbol{a}^\dagger)^n |0\rangle . \tag{138.22}$$

War die Wellenfunktion des Vakuumzustandes auf 1 normiert, $|0\rangle = 1$, so sind die Wellenfunktionen (138.22) ebenfalls normiert.

Beim Übergang zur Besetzungszahldarstellung haben wir das orthonormierte System der Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}_{\text{Sch}}$ verwendet. Der Hamilton-Operator wird in diesem Falle durch die Teilchenzahloperatoren ausgedrückt: $\boldsymbol{H} = \sum_\nu \varepsilon_\nu \boldsymbol{N}_\nu$. Zustände mit einer bestimmten Teilchenzahl $|\ldots n_\nu \ldots\rangle$ sind stationäre Zustände. Die Energie dieser Zustände ist die Summe der Energien der einzelnen Teilchen $E = \sum_\nu \varepsilon_\nu n_\nu$; die Vorstellung von Teilchen hat daher einen realen Sinn. Diese Art der Betrachtung ist aber nicht immer möglich. Zum Beispiel sind in manchen Fällen die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}_{\text{Sch}}$ unbekannt; man kennt nur die Eigenfunktionen des einfacheren Hamilton-Operators $\boldsymbol{H}_0$ (ohne die Wechselwirkung). An Stelle dieser Funktionen können auch beliebige andere orthonormierte vollständige Funktionensysteme beim Übergang zur Besetzungszahldarstellung verwendet werden. Die dabei entstehenden Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren charakterisieren Zustände mit veränderlicher Teilchenzahl. Man sagt in diesem Falle, der bei der Wahl der Funktionen φ_ν unberücksichtigte Teil des Hamilton-Operators $\boldsymbol{H}_{\text{Sch}} - \boldsymbol{H}_0$ sei die Ursache der Instabilität (der Umwandlung) dieser Teilchen. Diese „Instabilität" kann sich auch in realen Teilchenumwandlungen äußern, wenn die Teilchen zu mehreren miteinander wechselwirkenden Feldern gehören.

Zur Illustration des Obigen betrachten wir den Hamilton-Operator

$$\boldsymbol{H}_{\text{Sch}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + W(\mathfrak{r})$$

und wählen als orthonormiertes Funktionensystem die Eigenfunktionen des Operators für die kinetische Energie, d. h., wir setzen

$$\varphi_{\mathfrak{k}} = \mathscr{V}^{-1/2} e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} \quad \text{mit} \quad \mathscr{V} = L^3, \quad k_i = \frac{2\pi}{L}\nu_i, \quad \nu_i = 0, \pm 1, \ldots .$$

Hier kann man die Feldoperatoren in der Form

$$\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{r}, t) = \sum_{\mathfrak{k}} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}(t)\, \varphi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}), \quad \boldsymbol{\psi}^*(\mathfrak{r}, t) = \sum_{\mathfrak{k}} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}^\dagger(t)\, \varphi_{\mathfrak{k}}^*(\mathfrak{r})$$

darstellen. Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der Teilchen mit dem Impuls $\mathfrak{p} = \hbar\mathfrak{k}$ gehorchen den Vertauschungsrelationen

$$[\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}, \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}'}] = [\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}^\dagger, \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}'}^\dagger] = 0, \quad [\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}, \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}'}^\dagger] = \delta_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} .$$

Der Hamilton-Operator des Feldes wird

$$\boldsymbol{H} = \sum_{\mathfrak{k}} \varepsilon_{\mathfrak{k}} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}^{\dagger} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}} + \sum_{\mathfrak{k}, \mathfrak{k}'} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}^{\dagger} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}} \int \varphi_{\mathfrak{k}}^{*} W \varphi_{\mathfrak{k}'} \, \mathrm{d}^3 \mathfrak{r} . \tag{138.23}$$

Der Hamilton-Operator $\boldsymbol{H}$ ist mit den Teilchenzahloperatoren $\boldsymbol{N}_{\mathfrak{k}} = \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}^{\dagger} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}$ in allen Zuständen $\mathfrak{k}$ nicht vertauschbar. Die Teilchenzahl bleibt daher in keinem Zustand $\mathfrak{k}$ erhalten. Zu einer gewissen Anfangszeit liege der Zustand mit der Wellenfunktion $|\ldots n_k \ldots n_{k'}\rangle$ vor. Wegen der Operatoren in der zweiten Summe in (138.23) wird das System mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in den Zustand mit der Wellenfunktion $|\ldots n_k + 1 \ldots n_{k'} - 1\rangle$ übergehen. Die Übergangswahrscheinlichkeit dafür ist dem Quadrat des Matrixelements $\int \varphi_k^* \boldsymbol{W} \varphi_{k'} \, \mathrm{d}\tau$ proportional. Der Operator für die potentielle Energie $\boldsymbol{W}$, der die Wechselwirkung mit anderen Teilchen (oder Feldern) enthält, ist auf diese Weise der Grund für die Änderung der Zahl der freien Teilchen in den einzelnen Zuständen des Systems.

Jeder Operator $\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}^{\dagger} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}$ kommutiert mit dem Operator $\boldsymbol{N} = \sum_{\mathfrak{k}} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}^{\dagger} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}$ für die Gesamtzahl der Teilchen im System. Der Hamilton-Operator (138.23) ist also mit dem Operator für die Gesamtteilchenzahl vertauschbar. Die Teilchenzahl in den einzelnen Zuständen wird nicht erhalten, die Gesamtzahl der Teilchen im System ist ein Integral der Bewegung.

§ 139. Zweite Quantisierung eines Mesonenfeldes

In der Natur kommen geladene und neutrale π-Mesonen vor. Die geladenen π-Mesonen kommen mit beiden Vorzeichen der elektrischen Ladung vor und haben eine Masse von 273 Elektronenmassen. Die neutralen Mesonen sind 264mal schwerer als ein Elektron. Der Spin der π-Mesonen ist Null, sie haben negative innere Parität.

Geladene π-Mesonen werden durch ein komplexes Feld $\psi(\mathfrak{r})$ beschrieben, neutrale π-Mesonen durch ein reelles Feld. Die dynamische Feldkoordinate $\psi(\mathfrak{r})$ ist eine pseudoskalare Funktion des Ortes $\mathfrak{r}$ und der Zeit. Bei der Feldbeschreibung bedeutet $\mathfrak{r}$ die Koordinate des Raumes und nicht die Koordinate eines Teilchens. Bei der Feldbeschreibung entfällt die in §§ 53 und 57 erörterte Schwierigkeit, den Begriff der Koordinaten eines relativistischen Teilchens einzuführen.

Wir wollen das komplexe skalare Feld für ein Teilchen mit der Masse M behandeln. Nach (54.5) muß die Funktion $\psi(\mathfrak{r})$ der Klein-Gordon-Gleichung

$$\left(\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla^2 + \frac{M^2c^4}{\hbar^2}\right)\psi = 0 \tag{139.1}$$

genügen. Die Dichten von elektrischer Ladung und Strom

$$\varrho = \frac{\mathrm{i}\hbar e}{2Mc^2}\left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\right), \quad \mathfrak{j} = \frac{e\hbar}{2M\mathrm{i}}\left(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*\right) \tag{139.2}$$

bilden einen vierdimensionalen Vektor; dieser befriedigt die Kontinuitätsgleichung (54.7). Wie man mit Hilfe von (138.2) leicht sieht, gehört zu dem komplexen

Feld ψ, das die Gleichung (139.1) befriedigt, die Lagrange-Dichte

$$\mathscr{L} = \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\frac{\partial \psi}{\partial t} - c^2(\nabla \psi^*)(\nabla \psi) - \frac{M^2c^4}{\hbar^2}\psi^*\psi. \tag{139.3}$$

Mit (138.3) finden wir die kanonisch konjugierten Impulse zu den Feldkoordinaten ψ und ψ^*

$$\pi = \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \quad \text{und} \quad \pi^* = \frac{\partial \psi}{\partial t} \tag{139.4}$$

und die Hamilton-Dichte

$$\mathscr{H} = c^2(\nabla \psi^*)(\nabla \psi) + \frac{M^2c^4}{\hbar^2}\psi^*\psi + \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\frac{\partial \psi}{\partial t}. \tag{139.5}$$

Zur Quantisierung des Feldes ersetzt man die dynamische Variable ψ und den kanonisch konjugierten Impuls $\pi = \partial\psi^*/\partial t$ durch die entsprechenden Operatoren mit den Vertauschungsregeln

$$\left.\begin{aligned}
[\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{r}',t), \boldsymbol{\psi}^\dagger(\mathfrak{r},t)] &= \left[\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{r}',t), \frac{\partial\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{r},t)}{\partial t}\right] = \left[\frac{\partial\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{r}',t)}{\partial t}, \frac{\partial\boldsymbol{\psi}^\dagger(\mathfrak{r},t)}{\partial t}\right] = \\
&= [\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{r}',t), \boldsymbol{\psi}(\mathfrak{r},t)] = \left[\frac{\partial\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{r}',t)}{\partial t}, \frac{\partial\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{r},t)}{\partial t}\right] = 0, \\
&\left[\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{r}',t), \frac{\partial\boldsymbol{\psi}^\dagger(\mathfrak{r},t)}{\partial t}\right] = \mathrm{i}\hbar\,\delta(\mathfrak{r}'-\mathfrak{r}).
\end{aligned}\right\} \tag{139.6}$$

Wir führen den entsprechenden Übergang in (139.5) aus und integrieren über den ganzen Raum. So ergibt sich der hermitesche Hamilton-Operator des Feldes

$$\boldsymbol{H} = \int\left\{\frac{\partial\boldsymbol{\psi}^\dagger}{\partial t}\frac{\partial\boldsymbol{\psi}}{\partial t} + c^2(\nabla\boldsymbol{\psi}^\dagger)(\nabla\boldsymbol{\psi}) + \frac{M^2c^4}{\hbar^2}\boldsymbol{\psi}^\dagger\boldsymbol{\psi}\right\}\mathrm{d}^3\mathfrak{r}. \tag{139.7}$$

Die Feldoperatoren $\boldsymbol{\psi}$ und $\partial\boldsymbol{\psi}/\partial t$ unterliegen Bewegungsgleichungen der Art (139.1), wie man leicht sieht. Tatsächlich ist

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\boldsymbol{\psi}}{\partial t}\right) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\left[\frac{\partial\boldsymbol{\psi}}{\partial t}, \boldsymbol{H}\right] = -c^2\int\Big\{\nabla\boldsymbol{\psi}\,\mathrm{grad}[\delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')] + \\
+ \frac{M^2c^2}{\hbar^2}\boldsymbol{\psi}\,\delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')\Big\}\mathrm{d}^3\mathfrak{r} = c^2\nabla^2\boldsymbol{\psi} - \frac{M^2c^4}{\hbar^2}\boldsymbol{\psi}.
\end{aligned} \tag{139.8}$$

Um zur Besetzungszahldarstellung zu gelangen, führen wir ein orthonormiertes Funktionensystem ein; wir verwenden als diese Funktionen die Lösungen der Gleichung (139.1). Man kann die Lösungen mit einem bestimmten Impuls $\hbar\mathfrak{k}$ nehmen. Nach § 55 gehören zu jedem $\mathfrak{k}$-Wert die beiden unabhängigen Lösungen

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{\mathscr{V}}}\exp\{\mathrm{i}(\mathfrak{k}\mathfrak{r} - \omega_k t)\}, \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{\mathscr{V}}}\exp\{\mathrm{i}(\mathfrak{k}\mathfrak{r} + \omega_k t)\} \tag{139.9}$$

mit

$$\omega_k = c\sqrt{k^2 + \frac{M^2c^2}{\hbar^2}},$$

$\mathscr{V} = L^3$ ist das Grundvolumen im Raum. Zur Vereinfachung der Schreibweise stellen wir hier eine Periodizitätsbedingung mit der großen Periode L. Die Feldoperatoren $\boldsymbol{\psi}$ und $\partial\boldsymbol{\psi}/\partial t$ entwickeln wir nach dem vollständigen Funktionensystem (139.9)

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{\psi} &= \sum_{\mathfrak{k}} \left[\frac{\hbar}{2\mathscr{V}\omega_k}\right]^{1/2} \left(\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}} e^{-i\omega_k t} + \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}^{\dagger} e^{i\omega_k t}\right) e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} \\ \frac{\partial\boldsymbol{\psi}}{\partial t} &= -i\sum_{\mathfrak{k}} \left[\frac{\hbar\omega_k}{2\mathscr{V}}\right]^{1/2} \left(\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}} e^{-i\omega_k t} - \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}^{\dagger} e^{i\omega_k t}\right) e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}. \end{aligned}\right\} \tag{139.10}$$

Durch hermitesche Konjugation kann man aus (139.10) die Operatoren $\boldsymbol{\psi}^{\dagger}$ und $\partial\boldsymbol{\psi}^{\dagger}/\partial t$ erlangen. Wir setzen die erhaltenen Ausdrücke in die Vertauschungsregeln (139.6) ein und sehen, daß diese erfüllt sind, wenn die neuen Operatoren die Vertauschungsrelationen

$$\left.\begin{aligned} &[\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}, \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}'}^{\dagger}] = [\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}, \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}'}^{\dagger}] = \delta_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}, \\ &[\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}, \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}'}] = [\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}, \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}'}] = [\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}, \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}^{\dagger}] = \cdots = 0 \end{aligned}\right\} \tag{139.11}$$

befriedigen. Weiter setzen wir (139.10) in (139.7) ein, benutzen (139.11) und bekommen für den Hamilton-Operator des Feldes in der Besetzungszahldarstellung

$$\boldsymbol{H} = \sum_{\mathfrak{k}} \hbar\omega_{\mathfrak{k}} \left\{\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}^{\dagger}\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}} + \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}^{\dagger}\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}} + 1\right\}. \tag{139.12}$$

Die Feldoperatoren (139.10) sind so normiert, daß sie den richtigen Wert der Gesamtenergie des Feldes liefern. Bei dieser Normierung der Feldoperatoren ergeben sich die Operatoren für die elektrische Ladungs- und Stromdichte aus (139.2), indem man beim Übergang zu den Feldoperatoren (139.10) die beiden Ausdrücke in (139.2) mit dem konstanten Faktor $Mc^2/\hbar^2$ multipliziert. Wir erhalten auf diese Weise

$$\boldsymbol{\varrho} = \frac{ie}{2\hbar}\left(\boldsymbol{\psi}^{\dagger}\frac{\partial\boldsymbol{\psi}}{\partial t} - \boldsymbol{\psi}\frac{\partial\boldsymbol{\psi}^{\dagger}}{\partial t}\right), \quad \boldsymbol{\mathfrak{j}} = \frac{ec}{2i\hbar}\left(\boldsymbol{\psi}^{\dagger}\nabla\boldsymbol{\psi} - \boldsymbol{\psi}\nabla\boldsymbol{\psi}^{\dagger}\right). \tag{139.13}$$

In den Operator $\boldsymbol{\varrho}$ gehen wir mit (139.10) ein und integrieren über das Volumen $\mathscr{V}$. So erhalten wir den Operator für die gesamte elektrische Ladung des Feldes

$$\boldsymbol{Q} = \int \boldsymbol{\varrho}\, d^3\mathfrak{r} = e\sum_{\mathfrak{k}} \left(\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}^{\dagger}\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}} - \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}^{\dagger}\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}\right). \tag{139.14}$$

Weiter führen wir die Teilchenzahloperatoren

$$\boldsymbol{n}_{\mathfrak{k}}^{(+)} = \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}^{\dagger}\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}, \quad \boldsymbol{n}_{\mathfrak{k}}^{(-)} = \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}^{\dagger}\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}} \tag{139.15}$$

ein. Die beiden Operatoren (139.15) sind mit dem Hamilton-Operator (139.12) und dem Ladungsoperator des Feldes vertauschbar. Die Wellenfunktionen

$$|\ldots n_{\mathfrak{k}}^{(+)} \ldots n_{\mathfrak{k}}^{(-)} \ldots\rangle$$

stellen demnach stationäre Zustände dar. Die Wellenfunktion $|n_{\mathfrak{k}}^{(+)}\rangle$ gehört nach (139.14) und (139.12) zu einem Zustand, in dem $n_{\mathfrak{k}}^{(+)}$ Teilchen den Impuls $\hbar\mathfrak{k}$, die Ladung $Q = en_{\mathfrak{k}}^{(+)}$ und die Energie $n_{\mathfrak{k}}^{(+)}\hbar\omega_{\mathfrak{k}}$ haben; die Wellenfunktion $|n_{\mathfrak{k}}^{(-)}\rangle$ beschreibt einen Zustand, in dem $n_{\mathfrak{k}}^{(-)}$ Teilchen den Impuls $\hbar\mathfrak{k}$, die Ladung $Q = -en_{\mathfrak{k}}^{(-)}$ und die Energie $n_{\mathfrak{k}}^{(-)}\hbar\omega_{\mathfrak{k}}$ haben. Die Zustände des geladenen Mesonenfeldes entsprechen somit Feldquanten — Teilchen — mit beiden Ladungsvorzeichen und positiver Energie. Die Eigenwerte des Hamilton-Operators (139.12) sind immer positiv. Die Eigenwerte des Operators für die elektrische Ladung des Feldes können positiv oder negativ sein, je nach der Zahl der negativ und positiv geladenen Teilchen.

Die neutralen Mesonen werden durch ein reelles Feld beschrieben. Der Operator (139.7) beschreibt neutrale Teilchen, wenn man

$$\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{r}) = \boldsymbol{\psi}^{\dagger}(\mathfrak{r}) \tag{139.16}$$

setzt.

Nach (139.10) ist die Realitätsbedingung (139.16) erfüllt, wenn zwischen den Operatoren $\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}$ und $\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}$ die Beziehungen

$$\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}} = \boldsymbol{a}_{-\mathfrak{k}} \tag{139.17}$$

bestehen. Die Operatoren für das neutrale Mesonenfeld werden allein durch die Erzeugungsoperatoren $\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}^{\dagger}$ und die Vernichtungsoperatoren $\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}$ dargestellt:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{\psi} &= \sum_{\mathfrak{k}} \left[\frac{\hbar}{2\mathcal{V}\omega_k}\right]^{1/2} \left(\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}} e^{-i\omega_k t} + \boldsymbol{a}_{-\mathfrak{k}}^{\dagger} e^{i\omega_k t}\right) e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}, \\ \frac{\partial\boldsymbol{\psi}}{\partial t} &= -i\sum_{\mathfrak{k}} \left[\frac{\hbar\omega_k}{2\mathcal{V}}\right]^{1/2} \left(\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}} e^{-i\omega_k t} - \boldsymbol{a}_{-\mathfrak{k}}^{\dagger} e^{i\omega_k t}\right) e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}. \end{aligned}\right\} \tag{139.18}$$

Die Normierungsfaktoren in (139.18) sind so gewählt, daß die Operatoren die Vertauschungsregeln

$$[\boldsymbol{\psi}, \boldsymbol{\psi}] = \left[\frac{\partial\boldsymbol{\psi}}{\partial t}, \frac{\partial\boldsymbol{\psi}}{\partial t}\right] = 0, \quad \left[\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{r}'t), \frac{\partial\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{r}, t)}{\partial t}\right] = i\hbar\delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}') \tag{139.19}$$

erfüllen, wenn die Operatoren $\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}^{\dagger}$ und $\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}$ den üblichen Vertauschungsrelationen für die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

$$[\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}, \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}'}] = [\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}^{\dagger}, \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}'}^{\dagger}] = 0, \quad [\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}, \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}'}^{\dagger}] = \delta_{\mathfrak{k},\mathfrak{k}'} \tag{139.20}$$

genügen. Durch Einsetzen von (139.18) in (139.7) bekommen wir den Hamilton-Operator des neutralen Mesonenfeldes in der Besetzungszahldarstellung

$$\boldsymbol{H} = \sum_{\mathfrak{k}} \hbar\omega_k \left[\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}^{\dagger}\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}} + \frac{1}{2}\right]. \tag{139.21}$$

Der Operator für die elektrische Gesamtladung (139.14) ist für ein neutrales Feld identisch Null

$$\boldsymbol{Q} = e\sum_{\mathfrak{k}} \left(\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}^{\dagger}\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}} - \boldsymbol{a}_{-\mathfrak{k}}^{\dagger}\boldsymbol{a}_{-\mathfrak{k}}\right) = 0. \tag{139.22}$$

Wie in § 55 gezeigt worden ist, kann man die Klein-Gordon-Gleichung für ein komplexes skalares Mesonenfeld als Gleichung ersten Grades in der Zeit schreiben

$$\left(\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \boldsymbol{H}_f\right) \Psi(\mathfrak{r}, t) = 0, \tag{139.23}$$

wenn man die Wellenfunktion Ψ als einspaltige Matrix $\begin{pmatrix}\varphi \\ \chi\end{pmatrix}$ mit zwei Funktionen φ, χ auffaßt. Der Hamilton-Operator ist

$$\boldsymbol{H}_f = (\boldsymbol{\tau}_3 + \mathrm{i}\boldsymbol{\tau}_2) \frac{\boldsymbol{p}^2}{2M} + Mc^2 \boldsymbol{\tau}_3 \tag{139.24}$$

mit den durch (55.11) definierten zweireihigen Matrizen $\boldsymbol{\tau}_i$. Wir sehen die Funktion Ψ als Feldkoordinate an und gehen nach der Methode der zweiten Quantisierung zum Feldoperator $\boldsymbol{\Psi}$ über. Mit der einen Gleichung (139.23) kann man beliebig viele, miteinander nicht wechselwirkende Mesonen beider Ladungsvorzeichen beschreiben.

Für die Lagrange-Dichte kann man die Form

$$\mathscr{L} = \Psi^\dagger \boldsymbol{\tau}_3 \left(\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \boldsymbol{H}_f\right) \Psi$$

verwenden. Zur Feldkoordinate Ψ gehört der kanonisch konjugierte Impuls $\boldsymbol{\pi} = \mathrm{i}\hbar \Psi^\dagger \boldsymbol{\tau}_3$, und die Dichte des Hamilton-Operators ist

$$\mathscr{H} = \Psi^\dagger \boldsymbol{\tau}_3 \boldsymbol{H}_f \Psi. \tag{139.25}$$

Nach (138.6) müssen die Feldoperatoren $\boldsymbol{\Psi}$ und $\boldsymbol{\pi} = \mathrm{i}\hbar \boldsymbol{\Psi}^\dagger \boldsymbol{\varepsilon}_3$ die Vertauschungsregeln

$$[\boldsymbol{\Psi}^\dagger(\mathfrak{r}', t)\, \boldsymbol{\tau}_3, \boldsymbol{\Psi}(\mathfrak{r}, t)] = -\delta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}) \tag{139.26}$$

befriedigen, alle anderen Kombinationen von $\boldsymbol{\Psi}^\dagger$ und $\boldsymbol{\Psi}$ kommutieren miteinander. Zur Besetzungszahldarstellung gelangen wir, indem wir durch die Beziehungen

$$\boldsymbol{\Psi} = \mathscr{V}^{-1/2} \sum_{\mathfrak{k}} \left\{\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}} \Psi(E_{\mathfrak{k}}, t) + \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}^\dagger \Psi(-E_{\mathfrak{k}}, t)\right\} e^{\mathrm{i}\mathfrak{k}\mathfrak{r}} \tag{139.27}$$

neue Operatoren einführen. Die Funktionen $\Psi(E_{\mathfrak{k}}, t)$ und $\Psi(-E_{\mathfrak{k}}, t)$ erfüllen die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \left[(\boldsymbol{\tau}_3 + \mathrm{i}\boldsymbol{\tau}_2)\frac{\boldsymbol{p}^2}{2M} + Mc^2 \boldsymbol{\tau}_3 - E_{\mathfrak{k}}\right] \Psi(E_{\mathfrak{k}}, t) = 0, \\ \left[(\boldsymbol{\tau}_3 + \mathrm{i}\boldsymbol{\tau}_2)\frac{\boldsymbol{p}^2}{2M} + Mc^2 \boldsymbol{\tau}_3 + E_{\mathfrak{k}}\right] \Psi(-E_{\mathfrak{k}}, t) = 0, \end{aligned}\right\} \tag{139.28}$$

worin $E_{\mathfrak{k}} = c\sqrt{\hbar^2 \mathfrak{k}^2 + M^2 c^2}$ die Energie eines freien Teilchens mit dem Impuls $\hbar\mathfrak{k}$ ist. Diese Funktionen sind nach der Vorschrift

$$\Psi^\dagger(E_{\mathfrak{k}}, t)\, \boldsymbol{\tau}_3 \Psi(E_{\mathfrak{k}}, t) = 1; \quad \Psi^\dagger(-E_{\mathfrak{k}}, t)\, \boldsymbol{\tau}_3 \Psi(-E_{\mathfrak{k}}, t) = -1 \tag{139.29}$$

normiert. Wir setzen (139.27) in (139.26) ein, benutzen (139.28) und (139.29) und erkennen einfach, daß die Vertauschungsrelationen (139.26) erfüllt sind, wenn die neuen Operatoren den Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} [\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}, \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}'}] = [\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}, \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}'}] = [\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}, \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}^\dagger] = \cdots = 0, \\ [\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}, \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}'}^\dagger] = [\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}, \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}'}^\dagger] = \delta_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} \end{aligned}\right\} \tag{139.30}$$

genügen. Mit (139.27) erhalten wir aus dem Hamilton-Operator

$$\boldsymbol{H} = \int \boldsymbol{\Psi}^\dagger \boldsymbol{\tau}_3 \boldsymbol{H}_f \boldsymbol{\Psi} \, \mathrm{d}^3\mathfrak{r}$$

den Hamilton-Operator in der Besetzungszahldarstellung

$$\boldsymbol{H} = \sum_{\mathfrak{k}} E_{\mathfrak{k}} [\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}^\dagger \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}} + \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}^\dagger \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}} + 1]$$

in Übereinstimmung mit (139.12). Für den Operator der elektrischen Ladung ergibt sich

$$\boldsymbol{Q} = e \int \boldsymbol{\Psi}^\dagger \boldsymbol{\tau}_3 \boldsymbol{\Psi} \, \mathrm{d}^3\tau = e \sum_{\mathfrak{k}} (\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}^\dagger \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}} - \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}^\dagger \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}).$$

Nach § 55 werden Teilchen und Antiteilchen durch Funktionen beschrieben, die durch Ladungskonjugation auseinander hervorgehen. $\boldsymbol{\Psi}$ beschreibe den Zustand der Teilchen, $\boldsymbol{\Psi}_c = \boldsymbol{\tau}_1 \boldsymbol{\Psi}$ beschreibt dann den Zustand der Antiteilchen. Für Teilchen mit Ladung (elektrischer oder anderer) sind die Operatoren $\boldsymbol{\Psi}$ und $\boldsymbol{\Psi}_c$ unabhängig voneinander. Teilchen, die in allen ihren Eigenschaften mit den Antiteilchen übereinstimmen, bezeichnet man als neutrale Teilchen. Für neutrale Teilchen sind die Operatoren $\boldsymbol{\Psi}$ und $\boldsymbol{\Psi}_c$ linear abhängig. Es gibt dabei zwei Möglichkeiten:

$$\boldsymbol{\Psi}_c = \boldsymbol{\Psi} \quad \text{oder} \quad \boldsymbol{\Psi}_c = -\boldsymbol{\Psi}.$$

Die neutralen π-Mesonen zerfallen in zwei γ-Quanten, die ihren Zustand bei einer Ladungskonjugation nicht ändern. Für die neutralen π-Mesonen muß daher der Fall $\boldsymbol{\Psi}_c = \boldsymbol{\Psi}$ realisiert sein. Die Funktion (139.27) erfüllt diese Bedingung für $\boldsymbol{a}_{-\mathfrak{k}} = \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}$.

§ 140*. Anwendung der Methode der zweiten Quantisierung auf Systeme wechselwirkender Bose-Teilchen

ξ_i bedeute den Satz der drei Ortskoordinaten und der Spinprojektion des i-ten Bose-Teilchens (Teilchen mit ganzzahligem Spin). Der Hamilton-Operator eines Systems aus N gleichartigen Teilchen, die durch Paarkräfte miteinander wechselwirken, ist in der Ortsdarstellung

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{Sch}} = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{H}_{\mathrm{Sch}}(\xi_i) + \sum_{i<j} \boldsymbol{W}(\xi_i, \xi_j), \tag{140.1}$$

wenn $\boldsymbol{H}(\xi_i)$ der Hamilton-Operator eines Teilchens ohne die Wechselwirkung mit den anderen Teilchen ist.

Der Zustand eines Systems aus N gleichen Teilchen wird in der Ortsdarstellung durch die Schrödinger-Gleichung

$$\left(\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \boldsymbol{H}_{\mathrm{Sch}}\right) \Psi(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N, t) = 0$$

festgelegt. Die Wellenfunktion ψ ist eine Funktion im abstrakten $4N$-dimensionalen Konfigurationsraum. Wie in § 87 gezeigt worden ist, muß diese Funktion bei der Vertauschung von Teilchenpaaren symmetrisch sein.

Die Untersuchung von Systemen aus vielen gleichen Teilchen ist sehr kompliziert in der Orts-, Impuls- oder einer anderen Darstellung, in der die Zustände

eines jeden einzelnen Teilchens angegeben werden. Wie von FOCK [112] gezeigt worden ist, ist die Methode der zweiten Quantisierung die effektivste Methode zur Untersuchung der Eigenschaften von Systemen aus gleichen Teilchen. In diesem Paragraphen werden wir diese Methode am Beispiel eines Systems aus gleichen Bose-Teilchen kennenlernen.

Zunächst betrachten wir ein System nichtwechselwirkender gleicher Teilchen. Der Hamilton-Operator ist in diesem Falle die Summe der Operatoren der einzelnen Teilchen

$$\boldsymbol{H}_0 = \sum_i \boldsymbol{H}_{\mathrm{Sch}}(\xi_i). \tag{140.2}$$

ε_{ν_i} und $\varphi_{\nu_i}(\xi_i)$ seien die Eigenwerte und die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}_{\mathrm{Sch}}(\xi_i)$ für das i-te Teilchen. In der Ortsdarstellung wird ein Zustand des Systems durch die Angabe des Satzes der Quantenzahlen ν für jedes einzelne Teilchen festgelegt. Für ein System aus gleichen Teilchen ist diese Beschreibung zu genau. Wegen der Ununterscheidbarkeit der Teilchen kann man nicht angeben, welches Teilchen sich in einem gegebenen Zustand befindet. Wegen der Identität der Teilchen müssen die Wellenfunktionen gegenüber Vertauschungen von Teilchenpaaren symmetrisiert werden. Die symmetrisierte Wellenfunktion für den Zustand mit n_1 Teilchen im Einteilchen-Zustand ν_1, n_2 Teilchen im Zustand ν_2 usw. kann in der Form

$$\Phi_{n_1, n_2, \ldots}(\ldots \xi_i \ldots) = \left[\frac{n_1!\, n_2! \ldots}{N!}\right]^{1/2} \sum P \varphi_{\nu_1}(\xi_1)\, \varphi_{\nu_2}(\xi_2) \ldots \varphi_{\nu_N}(\xi_N) \tag{140.3}$$

geschrieben werden; dabei sind die $\varphi_\nu(\xi)$ die Einteilchen-Wellenfunktionen des Zustandes mit den Quantenzahlen ν; das Symbol $\sum P$ bedeutet die Symmetrisierung des Produktes der Wellenfunktionen für alle möglichen Vertauschungen von Teilchenpaaren.

Die komplizierte Gestalt der Wellenfunktion (140.3) in Abhängigkeit von $4N$ Veränderlichen erschwert die Rechnungen sehr. Durch den Übergang zur Besetzungszahldarstellung wird die Theorie beträchtlich vereinfacht. In der Besetzungszahldarstellung wird ein Zustand durch die Angabe der Teilchenzahl in jedem Einteilchen-Zustand festgelegt. Bei dieser Beschreibung sind die Symmetrieeigenschaften der Funktionen in bezug auf die Vertauschungen von Teilchenpaaren automatisch enthalten; sie entspricht daher völlig den realen Eigenschaften eines Systems aus identischen Teilchen.

Für den Übergang zur Besetzungszahldarstellung schreiben wir die Wellenfunktion eines beliebigen Zustandes eines Systems aus N nichtwechselwirkenden Teilchen als Linearkombination der Zustände (140.3)

$$\psi(t; \ldots \xi_i \ldots) = \sum_{n_1, n_2, \ldots} |t; n_1 n_2 \ldots\rangle\, \Phi_{n_1, n_2, \ldots}(\ldots \xi_i \ldots). \tag{140.4}$$

Die Entwicklungskoeffizienten $|t;\, n_1, n_2, \ldots\rangle$ sind die Wellenfunktionen des Systems in der Besetzungszahldarstellung. Wir setzen (140.4) in die Schrödinger-Gleichung in der Ortsdarstellung ein

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{H}_{\mathrm{Sch}}(\xi_i)\right] \psi(t; \ldots \xi_i \ldots) = 0.$$

Nun multiplizieren wir mit $\Phi^*_{n_1, n_2, \ldots}(\ldots \xi_i \ldots)$ und integrieren über ξ_i (die Integration enthält auch die Summation über die Spinvariablen). Die Schrödinger-Gleichung in der Besetzungszahldarstellung wird

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \sum_\nu \varepsilon_\nu n_\nu\right) |t; \ldots n_\nu \ldots\rangle = 0, \tag{140.5}$$

wenn

$$\varepsilon_\nu = \int \varphi^*_\nu(\xi)\, \boldsymbol{H}_{\text{Sch}}(\xi)\, \varphi_\nu(\xi)\, d\xi$$

die Energie des Einteilchen-Zustandes ν ist; n_ν ist die Teilchenzahl in dem betreffenden Zustand. Weiter verwenden wir die Gleichung

$$n_\nu |t; \ldots n_\nu \ldots\rangle = \boldsymbol{a}^\dagger_\nu \boldsymbol{a}_\nu |t; \ldots n_\nu \ldots\rangle,$$

$\boldsymbol{a}^\dagger_\nu$ und $\boldsymbol{a}_\nu$ erfüllen die Vertauschungsregeln

$$\left[\boldsymbol{a}_\nu, \boldsymbol{a}_\mu\right] = \left[\boldsymbol{a}^\dagger_\nu, \boldsymbol{a}^\dagger_\mu\right] = 0, \quad \left[\boldsymbol{a}_\nu, \boldsymbol{a}^\dagger_\mu\right] = \delta_{\nu\mu} \tag{140.6}$$

und sind die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der Bose-Teilchen im Zustand ν. Wir können damit die Gleichung (140.5) in

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \boldsymbol{H}_0\right) |t; \ldots n_\nu \ldots\rangle = 0$$

umformen, wo

$$\boldsymbol{H}_0 = \sum_\nu \varepsilon_\nu \boldsymbol{a}^\dagger_\nu \boldsymbol{a}_\nu = \sum_\nu \int \boldsymbol{a}^\dagger_\nu \varphi^*_\nu(\xi)\, \boldsymbol{H}_{\text{Sch}}(\xi)\, \boldsymbol{a}_\nu \varphi_\nu(\xi)\, d\xi \tag{140.7}$$

der Hamilton-Operator des Systems nichtwechselwirkender Teilchen in der Besetzungszahldarstellung ist.

Die Funktionen φ_ν sind die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}_{\text{Sch}}(\xi)$; deshalb kann man (140.7) in die Gestalt

$$\boldsymbol{H}_0 = \int \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi)\, \boldsymbol{H}_{\text{Sch}}(\xi)\, \boldsymbol{\Psi}(\xi)\, d\xi \tag{140.8}$$

bringen. Die Operatorfunktionen $\boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi)$ und $\boldsymbol{\Psi}(\xi)$ sind dabei durch die Gleichungen

$$\boldsymbol{\Psi}(\xi) = \sum_\nu \boldsymbol{a}_\nu \varphi_\nu(\xi), \quad \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi) = \sum_\nu \boldsymbol{a}^\dagger_\nu \varphi^*_\nu(\xi) \tag{140.9}$$

definiert. Auf Grund von (140.6) und der Orthonormiertheit der Funktionen φ_ν ergeben sich für die Operatorfunktionen (140.9) die Vertauschungsrelationen

$$\left.\begin{aligned} [\boldsymbol{\Psi}(\xi), \boldsymbol{\Psi}(\xi')] &= [\boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi), \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi')] = 0, \\ [\boldsymbol{\Psi}(\xi), \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi')] &= \delta(\xi - \xi'). \end{aligned}\right\} \tag{140.10}$$

Hier und im folgenden sei

$$\delta(\xi - \xi') \equiv \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')\, \delta_{\sigma\sigma'},$$

wobei σ die Spinvariable ist.

Den Hamilton-Operator eines Systems nichtwechselwirkender Teilchen in der Form (140.8) werden wir als *Hamilton-Operator in der Darstellung der zweiten Quantisierung* bezeichnen. Er ist vollständig bestimmt, wenn wir den Einteilchen-

Operator $\boldsymbol{H}_{\text{Sch}}(\xi)$ in der Ortsdarstellung kennen, der alle möglichen Zustände eines Teilchens bestimmt, und wenn die Vertauschungsrelationen für die Operatorfunktionen $\boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi)$ und $\boldsymbol{\Psi}(\xi)$ bekannt sind. Man gelangt von dem Operator der zweiten Quantisierung (140.8) zum Operator in der Besetzungszahldarstellung, indem man eine Transformation (140.9) mit einem beliebigen orthonormierten vollständigen Funktionensystem ausführt.

Führt man hierfür das vollständige Funktionensystem der Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}_{\text{Sch}}(\xi)$ ein, so erhält der Hamilton-Operator eines Systems nicht wechselwirkender Teilchen die einfache Gestalt (140.7). Man kann aber die Operatoren $\boldsymbol{\Psi}(\xi)$ und $\boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi)$ auch nach einem anderen orthonormierten vollständigen Funktionensystem $f_s(\xi)$ entwickeln. Die Beziehungen (140.10) sind dann erfüllt, wenn

$$\boldsymbol{\Psi}(\xi) = \sum_s \boldsymbol{b}_s f_s(\xi), \quad \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi) = \sum_s \boldsymbol{b}_s^\dagger f_s^*(\xi) \tag{140.11}$$

sind und wenn die Erzeugungsoperatoren $\boldsymbol{b}_s^\dagger$ und die Vernichtungsoperatoren $\boldsymbol{b}_s$ für Teilchen im Zustand s durch die Vertauschungsregeln

$$[\boldsymbol{b}_s, \boldsymbol{b}_{s'}] = [\boldsymbol{b}_s^\dagger, \boldsymbol{b}_{s'}^\dagger] = 0, \quad [\boldsymbol{b}_s, \boldsymbol{b}_{s'}^\dagger] = \delta_{ss'}$$

definiert sind. In diesem Falle erhalten wir durch Einsetzen von (140.11) in (140.8) als Hamilton-Operator in der Besetzungszahldarstellung

$$\boldsymbol{H}_0 = \sum_{ss'} \boldsymbol{b}_s^\dagger \boldsymbol{b}_{s'} \langle s|\boldsymbol{H}_{\text{Sch}}(\xi)|s'\rangle \tag{140.12}$$

mit

$$\langle s|\boldsymbol{H}_{\text{Sch}}(\xi)|s'\rangle = \int f_s^*(\xi)\, \boldsymbol{H}_{\text{Sch}}(\xi)\, f_{s'}(\xi)\, d\xi .$$

Der Hamilton-Operator (140.12) ist mit dem Teilchenzahloperator $\boldsymbol{n}_s = \boldsymbol{b}_s^\dagger \boldsymbol{b}_s$ nicht vertauschbar. Die Teilchenzahl in den durch die Funktionen $f_s(\xi)$ beschriebenen Einteilchen-Zuständen ist daher selbst ohne Wechselwirkung zwischen den Teilchen kein Integral der Bewegung. Die Wahl der Funktionen $f_s(\xi)$ zur Beschreibung der Einteilchen-Zustände ist aus diesem Grunde nicht sehr glücklich. Sind die Funktionen $f_s(\xi)$ die Eigenfunktionen $\varphi_\nu(\xi)$ des Einteilchen-Operators $\boldsymbol{H}_{\text{Sch}}(\xi)$ in der Ortsdarstellung, so verschwinden die Matrixelemente außerhalb der Diagonale in (140.12), und dieser Operator geht in (140.7) über.

Man kann die Regel für den Übergang vom Operator (140.2) in der Ortsdarstellung zum Operator (140.8) in der Darstellung der zweiten Quantisierung auf beliebige Operatoren in der Ortsdarstellung ausdehnen, wenn diese als Summe von Einteilchen-Operatoren dargestellt werden:

$$\boldsymbol{F}(\xi_1, \ldots, \xi_N) = \sum_i F(\xi_i).$$

Der Operator $\boldsymbol{F}(\xi_i)$ wirkt auf die Koordinaten des i-ten Teilchens. Da alle Teilchen im System gleich sind, unterscheiden sich die Summanden in dieser Summe nur durch die Nummer des Teilchens. Der Übergang zur Darstellung der zweiten Quantisierung entspricht der Transformation

$$\sum_i \boldsymbol{F}(\xi_i) \to \boldsymbol{F} = \int \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi)\, \boldsymbol{F}(\xi)\, \boldsymbol{\Psi}(\xi)\, d\xi . \tag{140.13}$$

Wir setzen die Ausdrücke (140.9) in (140.13) ein und erhalten

$$\boldsymbol{F} = \sum_{\nu\mu} \boldsymbol{a}_\nu^\dagger \boldsymbol{a}_\mu \langle \nu|\boldsymbol{F}|\mu\rangle \tag{140.14}$$

mit den Matrixelementen

$$\langle \nu | \boldsymbol{F} | \mu \rangle \equiv \int \varphi_\nu^* \boldsymbol{F}(\xi)\, \varphi_\mu \, \mathrm{d}\xi ,$$

die man leicht berechnen kann, wenn der Operator $\boldsymbol{F}(\xi)$ und die Funktionen $\varphi_\nu(\xi)$ bekannt sind. Die Bose-Operatoren $\boldsymbol{a}_\nu^\dagger$ und $\boldsymbol{a}_\nu$ wirken auf Funktionen der Besetzungszahlen.

Weiter betrachten wir einen Operator, der in der Ortsdarstellung die Gestalt

$$\boldsymbol{g}(\xi_1, \ldots, \xi_N) = \sum_{i<j} \boldsymbol{g}(\xi_i, \xi_j)$$

hat. Der Operator $\boldsymbol{g}(\xi_i, \xi_j)$ wirkt auf die Koordinaten des i-ten und des j-ten Teilchens. In der Darstellung der zweiten Quantisierung wird aus diesem Operator

$$\sum_{i<j} \boldsymbol{g}(\xi_i \xi_j) \to \boldsymbol{g} = \frac{1}{2} \int \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi)\, \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi')\, \boldsymbol{g}(\xi\xi')\, \boldsymbol{\Psi}(\xi')\, \boldsymbol{\Psi}(\xi)\, \mathrm{d}\xi\, \mathrm{d}\xi' . \tag{140.15}$$

In (140.15) setzen wir den Ausdruck (140.9) ein und finden für denselben Operator in der Besetzungszahldarstellung

$$\boldsymbol{g} = \frac{1}{2} \sum_{\nu\mu\gamma\delta} \boldsymbol{a}_\nu^\dagger \boldsymbol{a}_\mu^\dagger \boldsymbol{a}_\gamma \boldsymbol{a}_\delta \langle \nu\mu | \boldsymbol{g} | \gamma\delta \rangle$$

mit

$$\langle \nu\mu | \boldsymbol{g} | \gamma\delta \rangle \equiv \int \varphi_\nu^*(\xi)\, \varphi_\mu^*(\xi')\, \boldsymbol{g}(\xi\xi')\, \varphi_\gamma(\xi')\, \varphi_\delta(\xi)\, \mathrm{d}\xi\, \mathrm{d}\xi' .$$

In der Ortsdarstellung sei ein Operator als Summe von Operatoren gegeben, die auf die Koordinaten dreier Teilchen wirken. Dieser Operator wird nach der Regel

$$\sum_{i<j<k} \boldsymbol{G}(\xi_i \xi_j \xi_k) \to \frac{1}{3!} \int \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi)\, \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi')\, \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi'')\, \boldsymbol{G}(\xi\xi'\xi'')\, \boldsymbol{\Psi}(\xi)\, \boldsymbol{\Psi}(\xi')\, \boldsymbol{\Psi}(\xi'')\, \mathrm{d}\xi\, \mathrm{d}\xi'\, \mathrm{d}\xi''$$

in die Darstellung der zweiten Quantisierung transformiert usw.

Wir wollen jetzt Systeme wechselwirkender Teilchen betrachten. In der Ortsdarstellung habe der Hamilton-Operator eines solchen Systems die Gestalt (140.1). In der Darstellung der zweiten Quantisierung wird aus dem Operator (140.1) (den Beweis s. in [112, 113])

$$\boldsymbol{H} = \int \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi)\, \boldsymbol{H}(\xi)\, \boldsymbol{\Psi}(\xi)\, \mathrm{d}\xi + \frac{1}{2} \int \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi)\, \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi')\, \boldsymbol{W}(\xi\xi')\, \boldsymbol{\Psi}(\xi')\, \boldsymbol{\Psi}(\xi)\, \mathrm{d}\xi\, \mathrm{d}\xi' . \tag{140.16}$$

Die Operatoren $\boldsymbol{\Psi}$ und $\boldsymbol{\Psi}^\dagger$ genügen den Vertauschungsrelationen (140.10). Zur Besetzungszahldarstellung gelangt man weiter, indem man ein beliebiges vollständiges System orthonormierter Einteilchen-Funktionen verwendet. Die Wahl dieses Funktionensystems hängt von den Eigenschaften der wechselwirkenden Teilchen ab. Man wird möglichst solche Einteilchen-Zustände verwenden, für deren Wellenfunktionen ein möglichst großer Teil des Hamilton-Operators (140.16) diagonal wird. Häufig wählt man als vollständiges System von Einteilchen-Funktionen die Eigenfunktionen $\varphi_\nu(\xi)$ des Einteilchen-Operators $\boldsymbol{H}(\xi)$, d. h., die Operatoren

$\boldsymbol{\Psi}$ und $\boldsymbol{\Psi}^\dagger$ werden durch die Gleichungen (140.9) definiert. In diesem Falle lautet der Operator (140.16) in der Besetzungszahldarstellung

$$\boldsymbol{H} = \sum_\nu \boldsymbol{a}_\nu^\dagger \boldsymbol{a}_\nu \varepsilon_\nu + \frac{1}{2} \sum_{\nu\mu\gamma\delta} \boldsymbol{a}_\nu^\dagger \boldsymbol{a}_\mu^\dagger \boldsymbol{a}_\gamma \boldsymbol{a}_\delta \langle \nu\mu | \boldsymbol{W} | \gamma\delta \rangle \tag{140.17}$$

mit

$$\langle \nu\mu | \boldsymbol{W} | \gamma\delta \rangle = \int \varphi_\nu^*(\xi)\, \varphi_\mu^*(\xi')\, \boldsymbol{W}(\xi\xi')\, \varphi_\gamma(\xi')\, \varphi_\delta(\xi)\, d\xi\, d\xi' .$$

Der Hamilton-Operator (140.17) ist bezüglich der Teilchenzahloperatoren $\boldsymbol{n}_\nu = \boldsymbol{a}_\nu^\dagger \boldsymbol{a}_\nu$ nicht diagonal. Die Teilchenzahl im Zustand ν bleibt daher nicht erhalten. Zu einer gewissen Zeit werde der Zustand des Systems durch die Funktion $|\ldots n_\nu \ldots\rangle$ dargestellt. Unter dem Einfluß der Operatoren in der zweiten Summe in (140.17) werden dann die Teilchen aus den ursprünglichen Zuständen in andere übergehen.

Der Operator der Gesamtteilchenzahl $\boldsymbol{N} = \sum_\nu \boldsymbol{a}_\nu^\dagger \boldsymbol{a}_\nu$ kommutiert mit dem Hamilton-Operator (140.17). Die Gesamtzahl der Teilchen im System bleibt erhalten. Die Erhaltung der Gesamtteilchenzahl im System hängt damit zusammen, daß die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren in den Operator (140.17) paarweise eingehen. Wenn die Teilchenzahl im Zustand ν um 1 verkleinert wird, so wird gleichzeitig die Teilchenzahl in einem anderen Zustand um 1 erhöht.

Man untersucht die Energiezustände von Systemen mit dem Hamilton-Operator (140.17), indem man durch eine kanonische Transformation zu neuen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $\boldsymbol{b}_\mu^\dagger$ und $\boldsymbol{b}_\mu$ übergeht, für die der Hamilton-Operator die Gestalt

$$\boldsymbol{H} = \sum_\mu E_\mu \boldsymbol{b}_\mu^\dagger \boldsymbol{b}_\mu + \boldsymbol{H}'$$

mit einem kleinen $\boldsymbol{H}'$ annimmt. Diese Transformation ist der Einführung neuer Einteilchen-Zustände mit Hilfe eines self-consistent field äquivalent, das von der Wechselwirkung zwischen den Teilchen stammt. Die Energie E_μ entspricht den neuen Einteilchen-Zuständen, in denen die Wechselwirkung zwischen den Teilchen schon berücksichtigt ist, und zwar um so besser, je kleiner $\boldsymbol{H}'$ ist, der nichtdiagonale Teil des Hamilton-Operators. Der Operator $\boldsymbol{H}'$ ist der Operator der „*Rest*"-*Wechselwirkung* zwischen den Teilchen. Ist diese Restwechselwirkung klein, dann sind die Zustände zu den Eigenfunktionen $|\ldots n_\nu \ldots\rangle$ des Operators $\sum_\mu \boldsymbol{b}_\mu^\dagger \boldsymbol{b}_\mu$ in guter Näherung die stationären Zustände des Systems.

In diesem Paragraphen haben wir vorausgesetzt, daß der Hamilton-Operator $\boldsymbol{H}(\xi)$ und die Wellenfunktionen $\varphi_\nu(\xi)$ der Einteilchen-Zustände der Bosonen in der Ortsdarstellung gegeben sind. Wie man sich leicht überzeugt, bleiben alle Formeln unverändert, wenn $\boldsymbol{H}(\xi)$ und $\varphi_\nu(\xi)$ in der Impulsdarstellung gegeben sind. Man braucht nur anzunehmen, daß ξ die Impulskomponenten und die Spinvariable darstellt.

§ 141*. Grundlagen der mikroskopischen Theorie der Suprafluidität

Unter der (1938 von P. Kapitza entdeckten) Erscheinung der Suprafluidität versteht man das Fehlen einer meßbaren Zähigkeit in flüssigem Helium in der Nähe des absoluten Nullpunktes, wenn es durch dünne Kapillaren und Spalte strömt.

Die Theorie der Suprafluidität auf Grund der Vorstellung vom Helium (für $T < 2{,}19\,°\mathrm{K}$) als „Quantenflüssigkeit" stammt von LANDAU [114]. Die mikroskopische Theorie der Suprafluidität des Heliums ist von BOGOLJUBOW [115] entwickelt worden. Die von BOGOLJUBOW vorgeschlagene Methode der näherungsweisen zweiten Quantisierung von Systemen wechselwirkender Bosonen ist nicht nur für die Theorie der Suprafluidität sehr interessant, sondern auch für andere Anwendungen, bei denen man die Störungstheorie nicht anwenden kann (s. a. § 144). In diesem Paragraphen wollen wir die Grundideen der Bogoljubowschen Methode kennenlernen.

Die Heliumatome (He^4) sind Bose-Teilchen, weil sie den Spin Null haben. Sie stehen in schwacher Wechselwirkung miteinander. Der Hamilton-Operator für ein System aus N Heliumatomen ist in der Ortsdarstellung

$$\boldsymbol{H} = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{H}(\mathfrak{r}_i) + \sum_{i<j} \boldsymbol{W}(|\mathfrak{r}_i - \mathfrak{r}_j|),$$

$\boldsymbol{H}(\mathfrak{r}_i)$ ist der Operator der kinetischen Energie eines freien Teilchens, $\boldsymbol{W}$ ist der Operator für die Wechselwirkungsenergie zweier Atome. Als vollständiges orthonormiertes Funktionensystem nehmen wir die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}(\mathfrak{r}_i)$, d. h. ebene Wellen $\varphi_{\mathfrak{k}} = \mathscr{V}^{-1/2} e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}$ (diese normieren wir auf einen großen Würfel mit dem Volumen $\mathscr{V}$ und stellen eine Periodizitätsbedingung an den Würfelflächen). Zu den ebenen Wellen gehört die Energie $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2/2m$ eines freien Teilchens. Nach § 140 ist der Hamilton-Operator in der Besetzungszahldarstellung

$$\boldsymbol{H} = \sum_{\mathfrak{k}} \varepsilon_{\mathfrak{k}} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}^{\dagger} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}} + \frac{1}{2} \sum \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}_1}^{\dagger} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}_2}^{\dagger} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}_2'} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}_1'} \langle \mathfrak{k}_1 \mathfrak{k}_2 | \boldsymbol{W} | \mathfrak{k}_2' \mathfrak{k}_1' \rangle. \tag{141.1}$$

Hier ist

$$\langle \mathfrak{k}_1 \mathfrak{k}_2 | \boldsymbol{W} | \mathfrak{k}_2' \mathfrak{k}_1' \rangle = \frac{\nu(|\mathfrak{k}_1' - \mathfrak{k}_1|)}{\mathscr{V}} \Delta(\mathfrak{k}_2' + \mathfrak{k}_1' - \mathfrak{k}_2 - \mathfrak{k}_1), \tag{141.2}$$

worin

$$\nu(|\mathfrak{k}_1' - \mathfrak{k}_1|) = \int W(\vec{\varrho})\, e^{i(\mathfrak{k}_1' - \mathfrak{k}_1)\vec{\varrho}}\, d^3\vec{\varrho} = \frac{4\pi}{|\mathfrak{k}_1' - \mathfrak{k}_1|} \int W(\varrho)\, \varrho \sin\{|\mathfrak{k}_1' - \mathfrak{k}_1| \varrho\}\, d\varrho \tag{141.3}$$

eine reelle Funktion des Betrages der Differenz $\mathfrak{k}_1' - \mathfrak{k}_1$ ist; sie ist die Fourier-Transformierte der Wechselwirkungsenergie eines Bosonenpaares;

$$\Delta(\mathfrak{k}_2' + \mathfrak{k}_1' - \mathfrak{k}_2 - \mathfrak{k}_1) = \begin{cases} 1 & \text{für} \quad \mathfrak{k}_2' + \mathfrak{k}_1' = \mathfrak{k}_2 + \mathfrak{k}_1, \\ 0 & \text{für} \quad \mathfrak{k}_2' + \mathfrak{k}_1' \neq \mathfrak{k}_2 + \mathfrak{k}_1. \end{cases} \tag{141.4}$$

Die Zweibosonen-Wechselwirkung wird in der Besetzungszahldarstellung durch die zweite Summe im Hamilton-Operator wiedergegeben und enthält vier Operatoren (s. (141.1)). Jeder Summand dieser Summe bedeutet, daß bei der Wechselwirkung ein Teilchenpaar aus Zuständen mit den Impulsen (in Einheiten $\hbar$) $\mathfrak{k}_2'$ und $\mathfrak{k}_1'$ verschwindet und gleichzeitig ein Teilchenpaar in Zuständen mit den Impulsen $\mathfrak{k}_2$ und $\mathfrak{k}_1$ entsteht. Nach (141.2) und (141.4) wird bei einem solchen Übergang der Gesamtimpuls der beiden Teilchen erhalten.

Wir setzen den Ausdruck (141.2) in (141.1) ein und erhalten die endgültige Gestalt des Hamilton-Operators in der Besetzungszahldarstellung für ein System gleichartiger Bosonen, die durch Paarkräfte miteinander wechselwirken

$$\boldsymbol{H} = \sum_{\mathfrak{k}} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}^{\dagger} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}} \varepsilon_{\mathfrak{k}} + \frac{1}{2\mathscr{V}} \sum_{(\mathfrak{k}_1' - \mathfrak{k}_1 = \mathfrak{k}_2 - \mathfrak{k}_2')} \nu_{\mathfrak{k}'\mathfrak{k}} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}_1}^{\dagger} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}_2}^{\dagger} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}_2'} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}_1'}; \tag{141.5}$$

die Wechselwirkung zwischen zwei Bosonen darf dabei nur vom Abstand zwischen ihnen abhängen. In der zweiten Summe wird über alle möglichen Werte von $\mathfrak{k}_1$, $\mathfrak{k}_1'$, $\mathfrak{k}_2$ und $\mathfrak{k}_2'$ summiert, die den unter dem Summenzeichen angegebenen Impulssatz erfüllen. Die Funktion $\nu_{k'k} = \nu(|\mathfrak{k}_1' - \mathfrak{k}_1|)$ wird durch (141.3) definiert.

In einem System nichtwechselwirkender Bosonen „kondensieren" im Grundzustand alle Teilchen im Zustand mit der niedrigsten Energie ($\mathfrak{k} = 0$). Stoßen sich die Atome im Grundzustand schwach ab, so wird der überwältigende Teil der Atome immer noch im „Kondensat" sein, d. h. im Zustand mit der niedrigsten Energie. Auch im Falle einer schwachen Wechselwirkung, wie sie zwischen den Heliumatomen vorhanden ist, enthält das „Kondensat" n_0 Atome, und n_0 wird sich nur wenig von der Gesamtzahl (N) der Atome im System unterscheiden. Um den Einfluß der Periodizitätsbedingungen (mit der großen Periode L), die wir zur Vereinfachung der Schreibweise eingeführt hatten, zu beseitigen, muß man in den Endergebnissen zur Grenze $\mathscr{V} \to \infty$ übergehen. Gleichzeitig mit $\mathscr{V} \to \infty$ muß $N \to \infty$ streben, so daß die Teilchendichte konstant bleibt ($N/\mathscr{V} = \text{const}$). Die Operatoren $\boldsymbol{a}_0^{\dagger}\boldsymbol{a}_0 = n_0$ und $\boldsymbol{a}_0\boldsymbol{a}_0^{\dagger} = n_0 + 1$ sind in der zweiten Summe in (141.5) in den Verhältnissen $\frac{n_0}{\mathscr{V}}$ und $\frac{n_0 + 1}{\mathscr{V}}$ enthalten.

Wegen $n_0 \sim N$ bleiben diese Verhältnisse bei obigem Grenzübergang endlich, aber für $\mathscr{V} \to \infty$ wird aus der Differenz

$$\frac{\boldsymbol{a}_0\boldsymbol{a}_0^{\dagger}}{\mathscr{V}} - \frac{\boldsymbol{a}_0^{\dagger}\boldsymbol{a}_0}{\mathscr{V}} \approx \frac{1}{\mathscr{V}} \to 0 .$$

Man kann daher die Nichtvertauschbarkeit der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $\boldsymbol{a}_0^{\dagger}$ und $\boldsymbol{a}_0$ im Zustand $\mathfrak{k} = 0$ vernachlässigen und sie durch gewöhnliche Zahlen ersetzen. Nach Bogoljubow führen wir nun die neuen Bose-Operatoren für $\mathfrak{k} \neq 0$

$$\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}} = \boldsymbol{a}_0^{\dagger} n_0^{-1/2} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}, \quad \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}^{\dagger} = \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}^{\dagger} n_0^{-1/2} \boldsymbol{a}_0 \tag{141.6}$$

ein und bringen damit (141.5) in die Gestalt

$$\boldsymbol{H} = \frac{N^2}{2\mathscr{V}} \nu(0) + \sum_{\mathfrak{k}}' \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}^{\dagger} \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}} + \frac{n_0}{2\mathscr{V}} \sum_{\mathfrak{k}}' \nu(k) \left[\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}^{\dagger} \boldsymbol{b}_{-\mathfrak{k}}^{\dagger} + \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}} \boldsymbol{b}_{-\mathfrak{k}} + 2 \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}^{\dagger} \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}} \right] + \boldsymbol{H}' .$$

Der Strich am Summenzeichen bedeutet, daß bei der Summation der Wert $\mathfrak{k} = 0$ ausgelassen wird. Die Glieder mit Produkten aus drei und vier Bose-Operatoren $\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}$ und $\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}^{\dagger}$ sind mit $\boldsymbol{H}'$ bezeichnet. In einer genäherten Theorie kann der Operator $\boldsymbol{H}'$ weggelassen werden, da die Operatoren $\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}$ von der Größenordnung $1/N$ sind. Davon kann man sich leicht an Hand der aus (141.6) folgenden Gleichung

$$\sum_{\mathfrak{k}}' \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}^{\dagger} \boldsymbol{b}^{\mathfrak{k}} = \sum_{\mathfrak{k}}' \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}^{\dagger} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}} = N - n_0$$

überzeugen.

Die Bestimmung der Eigenwerte des Operators

$$\boldsymbol{H} = \frac{N^2}{2\mathscr{V}}\, \nu(0) + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mathfrak{k}}{}' k^2 \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}^{\dagger} \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}} + \frac{n_0}{2\mathscr{V}} \sum_{\mathfrak{k}}{}' \nu(k) \left[\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}^{\dagger} \boldsymbol{b}_{-\mathfrak{k}}^{\dagger} + \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}} \boldsymbol{b}_{-\mathfrak{k}} + 2 \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}^{\dagger} \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}}\right] \tag{141.7}$$

nach der Störungstheorie ist auch für kleine $\nu(k)$, d. h. für schwache Wechselwirkungskräfte, unmöglich. Das hängt damit zusammen, daß die Glieder der Störungsreihe für Teilchen mit entgegengesetzten Impulsen gegen unendlich gehen, wenn die Beträge der Impulse gegen Null streben. BOGOLJUBOW schlug vor, die Eigenwerte von (141.7) durch Diagonalisierung des Hamilton-Operators mit Hilfe einer kanonischen Transformation der Bose-Operatoren zu bestimmen. Diese kanonische Transformation erfolgt, indem man mittels

$$\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}} = u(\mathfrak{k})\, \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}} + v(\mathfrak{k})\, \boldsymbol{A}_{-\mathfrak{k}}^{\dagger} \tag{141.8}$$

mit

$$u(\mathfrak{k}) = \left[1 - D_{\mathfrak{k}}^2\right]^{-1/2}; \quad v(\mathfrak{k}) = D_{\mathfrak{k}}\left[1 - D_{\mathfrak{k}}^2\right]^{-1/2}$$

zu den neuen Bose-Operatoren $\boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}}$ und $\boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}}^{\dagger}$ übergeht. Dabei sind

$$D_{\mathfrak{k}} = \frac{\mathscr{V}}{n_0 \nu(k)} \left\{E(\mathfrak{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{n_0}{\mathscr{V}}\, \nu(k)\right\},$$

$$E(\mathfrak{k}) = \left[\frac{\hbar^4 k^4}{4m^2} + \frac{n_0 \hbar^2 k^2}{m \mathscr{V}}\, \nu(k)\right]^{1/2}. \tag{141.9}$$

Die Funktionen $u(\mathfrak{k})$ und $v(\mathfrak{k})$ sind reell und erfüllen die Gleichung

$$u^2(\mathfrak{k}) - v^2(\mathfrak{k}) = 1.$$

Auf Grund dessen kann man leicht einsehen, daß die neuen Operatoren $\boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}}$ die üblichen Vertauschungsregeln für Bose-Operatoren befriedigen: $[\boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}'}\, \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}'}^{\dagger}] = \delta_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}$; die Kommutatoren für die anderen Kombinationen der Operatoren sind Null.

Einfache Umformungen ergeben nach dem Einsetzen von (141.8) in (141.7)

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0 + \sum_{\mathfrak{k}} E(\mathfrak{k})\, \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}}^{\dagger} \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}}, \tag{141.10}$$

wobei

$$\boldsymbol{H}_0 = \frac{N^2}{2\mathscr{V}}\, \nu(0) + \frac{1}{2} \sum_{\mathfrak{k}} \left\{E(\mathfrak{k}) - \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{n_0}{\mathscr{V}}\, \nu(k)\right]\right\}$$

ein konstanter Summand, unabhängig von den Operatoren $\boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}}$, ist und der Energie des Grundzustandes entspricht.

Der Operator für den Gesamtimpuls des Systems wird ebenfalls durch die neuen Operatoren ausgedrückt

$$\mathfrak{P} = \int \boldsymbol{\Psi}^{\dagger} \hbar \mathfrak{k} \boldsymbol{\Psi}\, \mathrm{d}^3 r = \hbar \sum_{\mathfrak{k}} \mathfrak{k}\, \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}}^{\dagger} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}} = \hbar \sum_{\mathfrak{k}} \mathfrak{k}\, \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}}^{\dagger} \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}}. \tag{141.11}$$

Nach (141.10) und (141.11) kann man die niedrigsten angeregten Zustände des Systems aus Heliumatomen (niedrige Temperaturen) als Elementaranregungen auffassen; diesen Elementaranregungen entsprechen Quasiteilchen mit dem Impuls $\hbar\mathfrak{k}$. Die Energie der Quasiteilchen hängt nach (141.9) vom Impuls ab. Da

für kleine Anregungen $n_0 \approx N$ ist, kann man (141.9) durch den Näherungsausdruck

$$E(\mathfrak{k}) = \left\{\frac{\hbar^4 k^4}{4m^2} + \frac{N\hbar^2 k^2}{m\mathcal{V}}\,\nu(k)\right\}^{1/2} \tag{141.12}$$

ersetzen. Für kleine Impulse ist

$$E(\mathfrak{k}) = \left(\frac{N}{m\mathcal{V}}\,\nu(0)\right)^{1/2} \hbar|\mathfrak{k}|(1 + \cdots). \tag{141.13}$$

Die Elementaranregungen werden mit der Geschwindigkeit

$$s = \left\{\frac{\partial E}{\hbar\,\partial k}\right\}_{k=0} = \left(\frac{N}{m\mathcal{V}}\,\nu(0)\right)^{1/2}$$

(Schallgeschwindigkeit) übertragen, daher kann man (141.13) in der Form

$$E(\mathfrak{k}) \approx s\hbar|\mathfrak{k}|$$

schreiben. Damit der Grundzustand, in dem keine Quasiteilchen vorhanden sind, stabil ist, muß die Ungleichung

$$\nu(0) = \int W(\varrho)\, \mathrm{d}^3\vec{\varrho} > 0$$

erfüllt sein. Anderenfalls wäre die Energie für kleine $\mathfrak{k}$ komplex. Das würde die Instabilität der betrachteten Anregungszustände bedeuten. Die angegebene Ungleichung ist erfüllt, wenn die Wechselwirkungsenergie der Atome im wesentlichen positiv ist, d. h., die Atome müssen sich abstoßen.

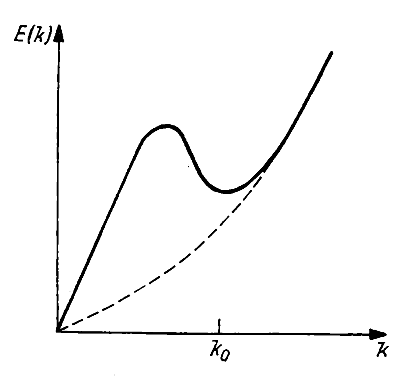


Abb. 28. Impulsabhängigkeit der Energie der Elementaranregungen in suprafluiden Systemen (ausgezogene Kurve). Die gestrichelte Kurve stellt die Energie freier Teilchen dar

Bei großen Impulsen ist die Impulsabhängigkeit der Energie der Elementaranregungen nach (141.12)

$$E(\mathfrak{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{N\nu(k)}{\mathcal{V}}. \tag{141.14}$$

Nach (141.3) geht $\nu(k)$ mit wachsendem k gegen Null. Für große Impulse ist daher die Energie der Elementaranregungen (Quasiteilchen) gleich der kinetischen Energie der einzelnen Atome.

Die Impulsabhängigkeit der Energie der Elementaranregungen (141.12) in einem System von Bosonen, zwischen denen eine schwache Abstoßung wirkt, ist in Abb. 28 dargestellt. Ein Anregungsspektrum dieser Art hat die Besonderheit

$$\min \frac{E(\mathfrak{k})}{\hbar k} \equiv v_{\mathrm{kr}} \neq 0. \tag{141.15}$$

Wie LANDAU [114] gezeigt hat, kann eine Flüssigkeit nur bei Strömungsgeschwindigkeiten $v < v_{\mathrm{kr}}$ suprafluid strömen.[1]) Für ein ideales Gas und Elementaranregungen mit der Energie

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

(gestrichelte Kurve in Abb. 28) ist

$$v_{\mathrm{kr}} = \min \frac{E(k)}{\hbar k} = 0.$$

Für eine beliebige, noch so kleine Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit gibt es keine Suprafluidität.

Die Suprafluidität des flüssigen Heliums bei tiefen Temperaturen entspringt den kollektiven Eigenschaften des Systems der wechselwirkenden Bosonen (Heliumatome), die ein Anregungsspektrum $E(k)$ mit $\min E(k)/\hbar k \neq 0$ ergeben.

---

[1]) Betrachten wir eine Flüssigkeit, die mit konstanter Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ durch eine Kapillare strömt. Falls es sich um eine zähe Flüssigkeit handelt, entstehen wegen der Reibung an den Wänden Elementaranregungen in der Flüssigkeit, d. h., ein Teil der kinetischen Energie geht teilweise in innere Energie über. Wir wollen die Bedingungen feststellen, unter denen in der Flüssigkeit Elementaranregungen (Quasiteilchen) mit der Energie $E(\mathfrak{p})$ und dem Impuls $\mathfrak{p}$ entstehen können. In dem mit der Kapillare verbundenen Koordinatensystem ist die Energie dieser Anregungen $E(\mathfrak{p}) + \mathfrak{p}\mathfrak{v}$.

Falls die kinetische Energie anfänglich E_0 war und nach der Anregung E_0' ist, muß die Gleichung

$$E_0 = E_0' + E(\mathfrak{p}) + \mathfrak{p}\mathfrak{v}$$

erfüllt sein. Die Ungleichung

$$E(\mathfrak{p}) + \mathfrak{p}\mathfrak{v} < 0 \tag{141.16}$$

ist also die Bedingung für die Bremsung der Flüssigkeit. Bei gegebenem Betrag des Impulses ist die Summe auf der linken Seite von (141.16) am kleinsten, wenn der Impuls $\mathfrak{p}$ der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ entgegengerichtet ist. Um (141.16) zu erfüllen, müssen die Ungleichungen

$$E(p) - pv < 0 \quad \text{oder} \quad v > \frac{E(p)}{p} \tag{141.17}$$

gelten. Ist die Impulsabhängigkeit der Energie der Elementaranregung so beschaffen, daß $\min E/p \equiv v_{\mathrm{kr}} \neq 0$ ist, dann ist für Geschwindigkeiten $v < v_{\mathrm{kr}}$ (141.16) nicht erfüllt, und die Flüssigkeitsströmung wird nicht verlangsamt, d. h., es tritt Suprafluidität ein. Für $\min E/p = 0$ können bei Strömung mit einer beliebig kleinen Geschwindigkeit in der Flüssigkeit Elementaranregungen entstehen.

XV. ZWEITE QUANTISIERUNG VON SYSTEMEN AUS GLEICHARTIGEN FERMIONEN

§ 142. Besetzungszahldarstellung für Systeme nichtwechselwirkender Fermionen bei kleinen Energien

In Kapitel XIV haben wir kennengelernt, wie man die Zustände von Systemen aus gleichartigen Bosonen in der Besetzungszahldarstellung beschreibt. In der Besetzungszahldarstellung sind die Identität der Teilchen und die erforderliche Symmetrie der Wellenfunktion bei Vertauschungen von Teilchen von vornherein eingebaut. In diesem Kapitel werden wir uns mit Systemen aus gleichartigen Fermionen befassen.

Wie in § 87 gezeigt worden ist, wird der Zustand von Systemen aus gleichartigen Fermionen durch Funktionen beschrieben, die bei Vertauschungen zweier beliebiger Fermionen antisymmetrisch sind. Für Systeme, bei denen man näherungsweise von Zuständen der einzelnen Fermionen sprechen kann, gilt daher das Pauli-Prinzip: Jeder Einteilchen-Zustand kann von nicht mehr als einem Fermion besetzt sein. Wir beginnen die Untersuchung von Systemen aus gleichartigen Fermionen mit dem einfachsten Fall, daß ein System aus N miteinander nichtwechselwirkenden Fermionen mit kleiner Energie besteht, so daß noch keine Antiteilchen gebildet werden können.

Der Zustand eines einzelnen Fermions in einem äußeren Feld, das von anderen Teilchen erzeugt wird (zum Beispiel von Atomkernen in Atomen und Molekülen), werde durch den Hamilton-Operator $\boldsymbol{H}(\xi)$ beschrieben; ξ sei die Gesamtheit der Orts- und Spinvariablen. ε_s und $\varphi_s(\xi)$ seien die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}(\xi)$. Der Index s steht für alle Quantenzahlen eines Einteilchen-Zustandes. Der vollständige Hamilton-Operator ist in der Ortsdarstellung

$$\boldsymbol{H}(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N) = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{H}(\xi_i).$$

Die Wellenfunktion ist in derselben Darstellung eine antisymmetrische Funktion $\psi(\xi_1, \ldots, \xi_N)$ und hängt von $4N$ Veränderlichen ab; ξ_i ist die Gesamtheit der Orts- und Spinvariablen des i-ten Teilchens.

In der Besetzungszahldarstellung wird ein Zustand des Systems durch die Teilchenzahlen in jedem Einteilchen-Zustand angegeben. Der Operator für die Zahl der Teilchen im Zustand s ist

$$\boldsymbol{n}_s = \boldsymbol{\alpha}_s^+ \boldsymbol{\alpha}_s. \tag{142.1}$$

Soll der Operator (142.1) die Zustände eines Fermionensystems beschreiben, so darf er nach dem Pauli-Prinzip nur die beiden Eigenwerte 0 und 1 haben. In der

Besetzungszahldarstellung ist der hermitesche Operator $\boldsymbol{n}_s$ eine Diagonalmatrix:

$$\boldsymbol{n}_s = \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger \boldsymbol{\alpha}_s = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{142.2}$$

Der Teilchenzahloperator für ein Bosonensystem war die unendliche Diagonalmatrix (131.12). Die beiden Eigenfunktionen des Operators (142.2) zu den Eigenwerten 0 und 1 sind

$$|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad |1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{142.3}$$

Wir setzen voraus, daß der Operator $\boldsymbol{\alpha}_s$ die Teilchenzahl im Zustand s um 1 verkleinert, definitionsgemäß ist dann

$$\boldsymbol{\alpha}_s|0\rangle = 0 \quad \text{und} \quad \boldsymbol{\alpha}_s|1\rangle = |0\rangle. \tag{142.4}$$

In der Darstellung, in der der Operator $\boldsymbol{n}_s$ diagonal ist, wird der Operator $\boldsymbol{\alpha}_s$ durch die nichthermitesche Matrix

$$\boldsymbol{\alpha}_s = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{142.5}$$

dargestellt. Der zu $\boldsymbol{\alpha}_s$ hermitesch konjugierte Operator

$$\boldsymbol{\alpha}_s^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{142.6}$$

hat die Eigenschaft

$$\boldsymbol{\alpha}_s^\dagger|0\rangle = |1\rangle \quad \text{und} \quad \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger|1\rangle = 0.$$

Der Operator $\boldsymbol{\alpha}_s^\dagger$ vergrößert demnach die Teilchenzahl im Zustand s um 1, wenn in diesem Zustand keine Teilchen vorhanden sind, und annulliert die Funktion für den Zustand s mit einem Teilchen. Aus den Definitionen (142.5) und (142.6) folgen die Vertauschungsrelationen für die eingeführten Operatoren, die wir als *Fermi-Operatoren* bezeichnen werden:

$$\{\boldsymbol{\alpha}_s, \boldsymbol{\alpha}_s\} = \{\boldsymbol{\alpha}_s^\dagger, \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger\} = 0, \quad \{\boldsymbol{\alpha}_s, \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger\} = 1. \tag{142.7}$$

Die geschweifte Klammer bedeutet den Antikommutator zweier Operatoren:

$$\{\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}\} \equiv \boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\beta}\boldsymbol{\alpha}.$$

Die Reihenfolge der Operatoren in einem Antikommutator ist gleichgültig, $\{\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}\} = \{\boldsymbol{\beta}, \boldsymbol{\alpha}\}$. Die Operatoren $\boldsymbol{\alpha}_s$ und $\boldsymbol{\alpha}_s^\dagger$ können daher in beliebiger Reihenfolge angewendet werden. Setzt man $|0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ und $|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, so ist $\boldsymbol{\alpha}_s$ ein Erzeugungsoperator und $\boldsymbol{\alpha}_s^\dagger$ ein Vernichtungsoperator.

Die Operatoren $\boldsymbol{\alpha}_s$ und $\boldsymbol{\alpha}_s^\dagger$ werden durch die Matrizen (142.5) und (142.6) nicht vollständig definiert. Man muß noch den Zusammenhang dieser Operatoren mit den Operatoren $\boldsymbol{\alpha}_{s'}$ und $\boldsymbol{\alpha}_{s'}^\dagger$ für andere Zustände angeben. In Analogie zum Bose-Fall werden wir annehmen, daß für alle Operatoren außer für $\boldsymbol{\alpha}_s$ und $\boldsymbol{\alpha}_s^\dagger$ (für jeden Zustand s) Beziehungen der Art $\{\boldsymbol{\alpha}_s, \boldsymbol{\alpha}_s\} = 0$ gelten; für $\boldsymbol{\alpha}_s$ und $\boldsymbol{\alpha}_s^\dagger$ ist $\{\boldsymbol{\alpha}_s, \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger\} = 1$. Wir fordern mit anderen Worten für die Operatoren $\boldsymbol{\alpha}_s, \boldsymbol{\alpha}_{s'}, \ldots$ die Beziehungen

$$\{\boldsymbol{\alpha}_s, \boldsymbol{\alpha}_l\} = \{\boldsymbol{\alpha}_s^\dagger, \boldsymbol{\alpha}_l^\dagger\} = 0, \quad \{\boldsymbol{\alpha}_s, \boldsymbol{\alpha}_l^\dagger\} = \delta_{sl}. \tag{142.8}$$

Wie wir später sehen werden (erstmalig ist das von JORDAN und WIGNER [116] gezeigt worden), ergibt sich aus diesen Vertauschungsrelationen eine richtige Beschreibung von Fermionensystemen.

Wir numerieren die Einteilchen-Zustände in irgendeiner Reihenfolge und bezeichnen die Teilchenzahl im Zustand s mit n_s (gleich 0 oder 1). Die Operatoren, die die Vertauschungsrelationen (142.8) erfüllen, können (in der Darstellung, in der der Operator $\boldsymbol{n}_s$ diagonal ist) als Matrizen geschrieben werden:

$$\boldsymbol{\alpha}_s = (-1)^{\nu_s}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger = (-1)^{\nu_s}\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \tag{142.9}$$

$\nu_s = \sum_{l=1}^{s-1} n_l$ ist die Zahl der besetzten Zustände, die dem Zustand s vorausgehen. Je nachdem, ob die Zahl der besetzten Zustände vor s gerade oder ungerade ist, ist der Vorzeichenfaktor $(-1)^{\nu_s}$ gleich 1 oder gleich -1. Die Operatoren $\boldsymbol{\alpha}_s$ und $\boldsymbol{\alpha}_s^\dagger$ wirken folgendermaßen auf die Wellenfunktionen $|\ldots n_s \ldots\rangle$, die von den Besetzungszahlen in jedem Einteilchen-Zustand abhängen,

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{\alpha}_s|\ldots n_s \ldots\rangle &= (-1)^{\nu_s} n_s|\ldots 1 - n_s \ldots\rangle, \\ \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger|\ldots n_s \ldots\rangle &= (-1)^{\nu_s}(1 - n_s)|\ldots 1 - n_s \ldots\rangle. \end{aligned}\right\} \tag{142.10}$$

Unter Verwendung von (142.10) kann man zeigen, daß die Vertauschungsrelationen (142.8) erfüllt sind. Tatsächlich haben wir mit Hilfe von $n_s^2 = n_s$ und $(1 - n_s)^2 = (1 - n_s)$

$$\boldsymbol{\alpha}_s\boldsymbol{\alpha}_s^\dagger|\ldots n_s \ldots\rangle = (1 - n_s)|\ldots n_s \ldots\rangle, \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger\boldsymbol{\alpha}_s|\ldots n_s \ldots\rangle = n_s|\ldots n_s \ldots\rangle,$$
$$\boldsymbol{\alpha}_s\boldsymbol{\alpha}_s|\ldots n_s \ldots\rangle = n_s(1 - n_s)|\ldots n_s \ldots\rangle = 0, \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger\boldsymbol{\alpha}_s^\dagger|\ldots n_s \ldots\rangle = 0.$$

An Hand der erhaltenen Gleichungen kann man sich leicht von der Gültigkeit von (142.8) für $s = l$ überzeugen. Sehen wir uns jetzt den Fall $s > l$ an. Es gilt

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\alpha}_l\boldsymbol{\alpha}_s|\ldots n_l \ldots n_s \ldots\rangle &= (-1)^{\nu_s} n_s \boldsymbol{\alpha}_l|\ldots n_l \ldots 1 - n_s \ldots\rangle = \\ &= (-1)^{\nu_s+\nu_l} n_s n_l|\ldots 1 - n_l \ldots 1 - n_s \ldots\rangle, \\ \boldsymbol{\alpha}_s\boldsymbol{\alpha}_l|\ldots n_l \ldots n_s \ldots\rangle &= (-1)^{\nu_l} n_l \boldsymbol{\alpha}_s|\ldots 1 - n_l \ldots n_s \ldots\rangle = \\ &= (-1)^{\nu_s+\nu_l-1} n_s n_l|\ldots 1 - n_l \ldots 1 - n_s \ldots\rangle. \end{aligned}$$

Demnach ist $\boldsymbol{\alpha}_l\boldsymbol{\alpha}_s|\ldots n_l \ldots n_s \ldots\rangle = -\boldsymbol{\alpha}_s\boldsymbol{\alpha}_l|\ldots n_l \ldots n_s \ldots\rangle$. Genauso kann man die anderen Vertauschungsregeln (142.8) beweisen.

Aus den Gleichungen (142.10) folgt, daß das Ergebnis der Anwendung der Fermi-Operatoren $\boldsymbol{\alpha}_s$ und $\boldsymbol{\alpha}_s^\dagger$ auf die Wellenfunktionen (Funktionen der Besetzungszahlen) nicht nur von der Zahl n_s der Teilchen im Zustand s, sondern auch von den Besetzungszahlen aller vorangehenden Zustände abhängt. Die Operatoren $\boldsymbol{\alpha}_l$ und $\boldsymbol{\alpha}_s$ sind daher nicht völlig unabhängig voneinander.

$(\boldsymbol{H}(\xi) - \varepsilon_s)\,\varphi_s = 0$ sei die Gleichung für die Einteilchen-Zustände. Der vollständige Hamilton-Operator für ein System miteinander nichtwechselwirkender Fermionen ist dann

$$\boldsymbol{H} = \int \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi)\,\boldsymbol{H}(\xi)\,\boldsymbol{\Psi}(\xi)\,\mathrm{d}\xi. \tag{142.11}$$

Hier und im folgenden enthält die Integration über ξ auch die Summation über die Spinvariablen. Die Feldoperatoren in der Besetzungszahldarstellung werden

über die Gleichung

$$\boldsymbol{\Psi}(\xi, t) = \sum_s \boldsymbol{\alpha}_s \varphi_s(\xi) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_s t}, \quad \omega_s = \frac{\varepsilon_s}{\hbar} \tag{142.12}$$

durch die Operatoren $\boldsymbol{\alpha}_s$ ausgedrückt. Wir verwenden jetzt (142.8), die Orthonormiertheit und die Vollständigkeit des Funktionensystems φ_s und können zeigen, daß die Feldoperatoren zu einer bestimmten Zeit t, die nicht explizit angegeben wird, die Vertauschungsrelationen

$$\{\boldsymbol{\Psi}(\xi'), \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi)\} = \sum_{sl} \varphi_s(\xi')\, \varphi_l^*(\xi)\, \{\boldsymbol{\alpha}_s, \boldsymbol{\alpha}_l^\dagger\} = \delta(\xi' - \xi),$$

$$\{\boldsymbol{\Psi}(\xi'), \boldsymbol{\Psi}(\xi)\} = \{\boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi'), \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi)\} = 0$$

erfüllen.

Hier und weiterhin ist $\delta(\xi' - \xi) = \delta_{\sigma\sigma'}\, \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$, wenn σ die Spinvariable ist. Durch Einsetzen von (142.12) in (142.11) ergibt sich der Hamilton-Operator eines Fermionensystems in der Besetzungszahldarstellung

$$\boldsymbol{H} = \sum_s \varepsilon_s \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger \boldsymbol{\alpha}_s = \sum_s \varepsilon_s \boldsymbol{n}_s .$$

Die Energie ε_s und die Wellenfunktionen φ_s können zu den Einelektronen-Zuständen in Atomen, Molekülen und Festkörpern gehören, wenn die Wechselwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigt oder genähert durch ein zusätzliches effektives Feld beschrieben wird.

Der Operator für die Gesamtzahl der Teilchen im System wird über das Integral

$$\boldsymbol{N} = \int \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi)\, \boldsymbol{\Psi}(\xi)\, \mathrm{d}\xi$$

durch die Feldoperatoren ausgedrückt. In diesen Ausdruck setzen wir (142.12) ein und erhalten den Teilchenzahloperator in der Besetzungszahldarstellung

$$\boldsymbol{N} = \sum_s \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger \boldsymbol{\alpha}_s .$$

Der Operator $\boldsymbol{N}$ ist mit dem Hamilton-Operator $\boldsymbol{H}$ vertauschbar; deshalb ist die Teilchenzahl ein Integral der Bewegung. In einem System aus N stabilen Fermionen (Elektronen, Protonen usw.) hat die Gesamtzahl der Teilchen einen bestimmten Wert (wir behandeln nicht die Wechselwirkung des betreffenden Systems mit energiereichen Teilchen). Die Wellenfunktionen für die Zustände eines solchen Systems müssen daher Eigenfunktionen des Operators für die Gesamtzahl der Teilchen zum Eigenwert N sein, d. h., es muß die Gleichung

$$N = \int \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi)\, \boldsymbol{\Psi}(\xi)\, \mathrm{d}\xi \tag{142.13}$$

gelten für alle Zustände des betrachteten Systems.

Die Operatoren für beliebige andere physikalische Größen des Fermionensystems ergeben sich aus den Operatoren in der Ortsdarstellung nach folgenden Regeln: Ist der Operator $\boldsymbol{F}$ in der Ortsdarstellung eine Summe von Operatoren $\boldsymbol{F}(\xi)$, die auf die Koordinaten je eines Elektrons wirken, so ist dieser Operator in der Darstellung der zweiten Quantisierung

$$\boldsymbol{F} = \int \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi)\, \boldsymbol{F}(\xi)\, \boldsymbol{\Psi}(\xi)\, \mathrm{d}\xi .$$

Nun setzen wir in diesen Ausdruck $\boldsymbol{\Psi}(\xi)$ aus (142.12) ein und finden den Operator $\boldsymbol{F}$ in der Besetzungszahldarstellung

$$\boldsymbol{F} = \sum_{s,l} \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger \boldsymbol{\alpha}_l \langle s|\boldsymbol{F}|l\rangle, \tag{142.14}$$

wobei

$$\langle s|\boldsymbol{F}|l\rangle \equiv \int \varphi_s^*(\xi)\, \boldsymbol{F}(\xi)\, \varphi_l(\xi)\, \mathrm{d}\xi$$

die Matrixelemente des Operators in der Ortsdarstellung sind; $\varphi_l(\xi)$ sind die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}(\xi)$.

Der Operator $\boldsymbol{g}$ sei in der Ortsdarstellung eine Summe

$$\boldsymbol{g} = \sum_{1 \leqq \nu_1 \leqq \nu_2 \leqq \ldots \leqq \nu_p \leqq N} \boldsymbol{g}(\nu_1 \nu_2 \ldots \nu_p)$$

von Operatoren, die auf die Koordinaten von p Fermionen wirken. In der Besetzungszahldarstellung ist dieser Operator

$$\boldsymbol{g} = \frac{1}{p!} \sum \boldsymbol{\alpha}_{s_1}^\dagger \boldsymbol{\alpha}_{s_2}^\dagger \ldots \boldsymbol{\alpha}_{s_p}^\dagger \boldsymbol{\alpha}_{s_p'} \ldots \boldsymbol{\alpha}_{s_1'} \langle s_1 s_2 \ldots s_p|\boldsymbol{g}|s_p' \ldots s_1'\rangle$$

mit

$$\langle s_1 s_2 \ldots s_p|\boldsymbol{g}|s_p' \ldots s_1'\rangle = \\ = \int \varphi_{s_1}^*(\xi_1) \ldots \varphi_{s_p}^*(\xi_p)\, \boldsymbol{g}(\xi_1 \ldots \xi_p)\, \varphi_{s_p'}(\xi_p) \ldots \varphi_{s_1'}(\xi_1)\, \mathrm{d}\xi_1 \ldots \mathrm{d}\xi_p .$$

Für die Darstellung der Operatoren der physikalischen Größen in einem Fermionensystem durch die Fermi-Operatoren $\boldsymbol{\alpha}_s^\dagger$ (Erzeugungsoperator) und $\boldsymbol{\alpha}_s$ (Vernichtungsoperator) in den Einteilchen-Zuständen s gelten dieselben Formeln wie für die Operatoren der physikalischen Größen in Bosonensystemen durch die Bose-Operatoren $\boldsymbol{a}_s^\dagger$ und $\boldsymbol{a}_s$ (s. (140.14) und (140.15)). Besteht ein System aus verschiedenartigen Fermionen, dann gehören zu jeder Sorte von Fermionen ein eigener Operator $\boldsymbol{\Psi}$ und eigene Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, die auf die Besetzungszahlen der betreffenden Fermionen wirken. Die Operatoren $\boldsymbol{\Psi}$ zu verschiedenen Fermionensorten antikommutieren miteinander. Gibt es in einem System Fermionen und Bosonen, so kommutieren die Fermionenoperatoren mit den Bosonenoperatoren.

Im Grundzustand eines Systems aus N nicht miteinander wechselwirkenden gleichartigen Fermionen sind die N Zustände $s_1, s_2, \ldots, s_N$ mit der niedrigsten Energie besetzt, die übrigen Zustände sind frei. Die größte Energie ε_F der im Grundzustand besetzten Niveaus ist die *Fermi-Energie*. Im Grundzustand eines Systems sind alle Niveaus s mit der Energie $\varepsilon_s \leqq \varepsilon_F$ mit Fermionen besetzt, und die Niveaus mit der Energie $\varepsilon_s > \varepsilon_F$ sind unbesetzt. Die Wellenfunktion des Grundzustandes ist bis auf einen Vorzeichenfaktor

$$\Phi_0 = \prod_{s(<F)} \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger |0\rangle . \tag{142.15}$$

In dem Produkt sind alle Zustände s mit der Energie $\varepsilon_s \leqq \varepsilon_F$ enthalten. $|0\rangle$ ist die Wellenfunktion des Zustandes, bei dem in keinem einzigen Niveau ein Teilchen vorhanden ist. Offensichtlich erfüllt die Funktion (142.15) die Bedingung

$$\left\langle \Phi_0 \left| \sum_{s(<F)} \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger \boldsymbol{\alpha}_s \right| \Phi_0 \right\rangle = N, \tag{142.16}$$

wenn N die Gesamtzahl der Fermionen ist. Die Summe $\sum_{s(<F)}$ bedeutet hier und im folgenden die Summation über alle Zustände mit der Energie $\varepsilon_s \leqq \varepsilon_F$. Die Gesamtenergie eines Fermionensystems im Grundzustand (Nullpunktsenergie) ist

$$E_0 = \left\langle \Phi_0 \left| \sum_{s(<F)} \alpha_s^\dagger \alpha_s \varepsilon_s \right| \Phi_0 \right\rangle = \sum_{s(<F)} \varepsilon_s. \tag{142.17}$$

Der Zustand schwach angeregter Systeme aus vielen Fermionen unterscheidet sich nur wenig vom Zustand Φ_0. Durch eine Änderung des Anfangszustandes werden einige Niveaus mit der Energie $\varepsilon_s \leqq \varepsilon_F$ frei und genauso viele Niveaus mit der Energie $\varepsilon_s > \varepsilon_F$ besetzt. Die Zustände der anderen Fermionen bleiben dabei unverändert. Man kann daher die schwach angeregten Zustände eines Systems nichtwechselwirkender Fermionen durch Angabe der Zustände der Teilchen mit der Energie $\varepsilon_s > \varepsilon_F$ und der frei gewordenen Zustände — der „Löcher" — für $\varepsilon_s \leqq \varepsilon_F$ beschreiben. Diese Beschreibung eines Systems aus gleichen Fermionen bezeichnet man als „*Löcherdarstellung*".

In der Löcherdarstellung ist der Zustand Φ_0 (142.15) der „*Vakuumzustand*". Der Vakuumzustand hat die Nullpunktsenergie E_0, von der an man die Anregungsenergie zählen kann. Die Anregung des Systems entspricht der Erzeugung eines Teilchenpaares — eines Teilchens im Zustand s ($\varepsilon_s > \varepsilon_F$) und eines „Loches" im Zustand s'($\varepsilon_{s'} \leqq \varepsilon_F$). Die anderen Anregungszustände entstehen durch Erzeugung mehrerer Teilchenpaare. Der Übergang des Systems aus Zuständen mit größerer Energie in Zustände mit kleinerer Energie entspricht einer „Paarvernichtung". Zur Beschreibung dieser Prozesse führen wir neben den Fermi-Operatoren $\alpha_s^\dagger$ und α_s (für $\varepsilon_s > \varepsilon_F$) die neuen Operatoren $\beta_s^\dagger$ und β_s ($\varepsilon_s \leqq \varepsilon_F$) für die Erzeugung und Vernichtung von „Löchern" im Zustand s ein. Die „Vernichtung" eines Teilchens im Zustand s ist der Erzeugung eines „Loches" im Zustand $-s$ äquivalent und umgekehrt. Die neuen Operatoren hängen folgendermaßen mit den alten zusammen:

$$\beta_s^\dagger = \alpha_{-s}, \; \beta_s = \alpha_{-s}^\dagger \quad \text{für} \quad \varepsilon_s \leqq \varepsilon_F. \tag{142.18}$$

Natürlich genügen β_s und $\beta_s^\dagger$ den Vertauschungsregeln

$$\{\beta_s, \beta_l^\dagger\} = \delta_{sl}.$$

Alle anderen Kombinationen der Operatoren β_s sowie die Operatoren β_s und α_s antikommutieren miteinander.

Die Definition des Vakuumzustandes in der Löcherdarstellung ist

$$\alpha_s \Phi_0 = 0 \quad (\text{für } \varepsilon_s > \varepsilon_F); \quad \beta_s \Phi_0 = 0 \quad (\text{für } \varepsilon_s \leqq \varepsilon_F).$$

Die Feldoperatoren (142.12) sind in der Löcherdarstellung (die Energie der Einteilchen-Zustände wird von ε_F an gezählt)

$$\Psi(\xi, t) = \sum_{s(>F)} \alpha_s \varphi_s \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Omega_s t} + \sum_{s(\leqq F)} \beta_s^\dagger \varphi_s \mathrm{e}^{\mathrm{i}\Omega_s t}. \tag{142.19}$$

Die erste Summe läuft über alle Zustände mit $\varepsilon_s > \varepsilon_F$ und die zweite über alle Zustände mit $\varepsilon_s \leqq \varepsilon_F$;

$$\hbar\Omega_s = \begin{cases} \varepsilon_s - \varepsilon_F & \text{für} \quad \varepsilon_s > \varepsilon_F; \\ \varepsilon_F - \varepsilon_s & \text{für} \quad \varepsilon_s \leqq \varepsilon_F. \end{cases}$$

Durch Einsetzen von (142.19) in (142.13) finden wir unter Verwendung der Vertauschungsregeln für die Operatoren $\boldsymbol{\beta}_s$

$$\boldsymbol{N} = \sum_{s(>F)} \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger \boldsymbol{\alpha}_s - \sum_{s(\leqq F)} (\boldsymbol{\beta}_s^\dagger \boldsymbol{\beta}_s - 1).$$

Mit Hilfe von $\sum_{s(\leqq F)} 1 = N$ bringen wir die erhaltene Gleichung in die Gestalt

$$\sum_{s(>F)} \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger \boldsymbol{\alpha}_s = \sum_{s(\leqq F)} \boldsymbol{\beta}_s^\dagger \boldsymbol{\beta}_s.$$

In der Löcherdarstellung ist also die Zahl der Teilchen immer gleich der Zahl der „Löcher". Teilchen und „Löcher" werden nur paarweise erzeugt und vernichtet.

Zur Bestimmung des Energieoperators in der Löcherdarstellung benutzen wir (142.19) in (142.11) und beachten die Gleichungen

$$\boldsymbol{H}(\xi)\varphi_s = (\varepsilon_F + \hbar\Omega_s)\varphi_s \quad \text{für} \quad \varepsilon_s > \varepsilon_F;$$

$$\boldsymbol{H}(\xi)\varphi_s = (\varepsilon_F - \hbar\Omega_s)\varphi_s \quad \text{für} \quad \varepsilon_s \leqq \varepsilon_F.$$

So erhalten wir

$$\boldsymbol{H} = \sum_{s(>F)} (\hbar\Omega_s + \varepsilon_F)\, \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger \boldsymbol{\alpha}_s + \sum_{s(\leqq F)} (\hbar\Omega_s - \varepsilon_F)\, \boldsymbol{\beta}_s^\dagger \boldsymbol{\beta}_s + E_0.$$

Da Teilchen und „Löcher" immer nur paarweise erzeugt werden und die Energie des Systems von der Energie E_0 des Grundzustandes an gezählt wird, kann man den Energieoperator in die Gestalt

$$\boldsymbol{H} = \sum_{s(>F)} \hbar\Omega_s \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger \boldsymbol{\alpha}_s + \sum_{s(\leqq F)} \hbar\Omega_s \boldsymbol{\beta}_s^\dagger \boldsymbol{\beta}_s \tag{142.20}$$

bringen. Durch die Erzeugung eines Paares — eines Teilchens im Zustand s und eines Loches im Zustand s' — wird die Energie des Systems um

$$\hbar(\Omega_s + \Omega_{s'})$$

vergrößert.

Alle Formeln dieses Paragraphen gelten in derselben Form, wenn die Operatoren $\boldsymbol{H}(\xi)$ und die Funktionen $\varphi_s(\xi)$ in der Impulsdarstellung gegeben sind. ξ bedeutet dann die Impulskomponente des Teilchens und die Spinvariable. Die Impulsdarstellung ist bequem, wenn die Eigenfunktionen des Einteilchen-Hamilton-Operators ebene Wellen sind.

Die obigen Formeln sind für den Fall abgeleitet worden, daß die Einteilchen-Zustände die Bewegung der Fermionen in einem äußeren Feld beschreiben (im Kernfeld usw.). Wir wollen uns jetzt mit dem Spezialfall befassen, daß der Operator $\boldsymbol{H}(\xi)$ die Eigenwerte $\varepsilon_s = \hbar^2 \mathfrak{k}^2/2m$ und die Eigenfunktionen $\varphi_s = \varphi_{ks} = \mathcal{V}^{-1/2}\, e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\, \chi_\sigma$ hat; χ_σ ist die Spinfunktion, σ die Spinprojektion. In diesem Falle wird ein Zustand des Systems durch die Werte von $\mathfrak{k}$ und σ bestimmt. Der Hamilton-Operator des Systems ist in der Besetzungszahldarstellung

$$\boldsymbol{H} = \sum_{\mathfrak{k},\sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}\sigma}^\dagger \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}\sigma}, \tag{142.21}$$

der Teilchenzahloperator ist

$$\boldsymbol{N} = \sum_{\mathfrak{k},\sigma} \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}\sigma}^\dagger \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}\sigma}. \tag{142.22}$$

Ein Zustand eines Systems mit konstanter Teilchenzahl wird nur durch die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{N}$ zum Eigenwert N beschrieben, d. h. durch diejenigen Eigenfunktionen, für die die Gleichung

$$\boldsymbol{N}\Phi = \sum_{\mathfrak{k},\sigma} \boldsymbol{\alpha}^\dagger_{\mathfrak{k}\sigma}\boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}\sigma}\Phi \tag{142.23}$$

gilt. Um nicht die zusätzliche Bedingung (142.23) einführen zu müssen, kann man wie in der statistischen Physik den Parameter μ mit der Dimension einer Energie einführen; μ spielt die Rolle des *chemischen Potentials.* Statt des Operators (142.21) hat man dann den Operator

$$\boldsymbol{H}' = \boldsymbol{H} - \mu\boldsymbol{N} = \sum_{\mathfrak{k},\sigma}\left(\frac{\hbar^2k^2}{2m} - \mu\right)\boldsymbol{\alpha}^\dagger_{\mathfrak{k}\sigma}\boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}\sigma}$$

zu verwenden. Durch den Übergang zum neuen Operator $\boldsymbol{H}'$ werden die Energien aller Einteilchen-Zustände vom Wert μ an gezählt. Das chemische Potential wird aus der Bedingung $\langle\boldsymbol{N}\rangle = N$ bestimmt. Für Elektronen ohne Wechselwirkung miteinander ist das chemische Potential gleich der Fermi-Energie.

§ 143*. Systeme von Fermionen mit Wechselwirkung durch Paarkräfte. Die Bogoljubow-Transformation

Die in § 142 behandelten Systeme nichtwechselwirkender Fermionen waren nur von methodischem Interesse; denn die Eigenschaften realer Systeme werden durch die Wechselwirkung der Fermionen miteinander und mit äußeren Feldern bestimmt, die von anderen Teilchen stammen. Es ist daher interessant, Systeme miteinander wechselwirkender Fermionen zu untersuchen.

Wir setzen voraus, daß die Wechselwirkung zwischen den Fermionen durch Paarkräfte erfolgt. Der Hamilton-Operator für ein System aus N Fermionen ist dann

$$\boldsymbol{H}(\xi_1 \ldots \xi_N) = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{H}(\xi_i) + \sum_{i<j} \boldsymbol{W}(\xi_i\xi_j).$$

Beim Übergang zur Darstellung der zweiten Quantisierung wird der Operator $\boldsymbol{H}(\xi_1 \ldots \xi_N)$ durch

$$\boldsymbol{H} = \int \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi)\,\boldsymbol{H}(\xi)\,\boldsymbol{\Psi}(\xi)\,\mathrm{d}\xi + \frac{1}{2}\int \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi)\,\boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi')\,\boldsymbol{W}(\xi\xi')\,\boldsymbol{\Psi}(\xi')\,\boldsymbol{\Psi}(\xi)\,\mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\xi' \tag{143.1}$$

ersetzt, und die Feldoperatoren erfüllen die Vertauschungsrelationen

$$\left.\begin{aligned} \{\boldsymbol{\Psi}(\xi), \boldsymbol{\Psi}(\xi')\} &= \{\boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi), \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi')\} = 0,\\ \{\boldsymbol{\Psi}(\xi), \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi')\} &= \delta(\xi - \xi'). \end{aligned}\right\} \tag{143.2}$$

Zur Besetzungszahldarstellung gelangt man, indem man die Feldoperatoren $\boldsymbol{\Psi}(\xi)$ nach dem vollständigen orthonormierten Funktionensystem $\varphi_s(\xi)$ entwickelt. Es sei

$$\boldsymbol{\Psi}(\xi) = \sum_s \boldsymbol{\alpha}_s\varphi_s(\xi). \tag{143.3}$$

Die Operatoren $\boldsymbol{\alpha}_s$ erfüllen die Vertauschungsregeln $\{\boldsymbol{\alpha}_s, \boldsymbol{\alpha}_l^\dagger\} = \delta_{sl}$. Die Antikommutatoren der anderen Kombinationen von $\boldsymbol{\alpha}_s$ und $\boldsymbol{\alpha}_l^\dagger$ sind Null. Als orthonormiertes Funktionensystem $\varphi_s(\xi)$ nimmt man zweckmäßig die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}(\xi)$. Mit $[\boldsymbol{H}(\xi) - \varepsilon_s]\, \varphi_s(\xi) = 0$ finden wir durch Einsetzen von (143.3) in (143.1) den Hamilton-Operator in der Besetzungszahldarstellung

$$\boldsymbol{H} = \sum_s \varepsilon_s \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger \boldsymbol{\alpha}_s + \frac{1}{2} \sum_{slpq} \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger \boldsymbol{\alpha}_l^\dagger \boldsymbol{\alpha}_p \boldsymbol{\alpha}_q \langle sl|\boldsymbol{W}|pq\rangle \tag{143.4}$$

mit

$$\langle sl|\boldsymbol{W}|pq\rangle = \int \varphi_s^*(\xi)\, \varphi_l^*(\xi')\, \boldsymbol{W}(\xi\xi')\, \varphi_p(\xi')\, \varphi_q(\xi)\, \mathrm{d}\xi\, \mathrm{d}\xi'. \tag{143.4a}$$

Der Operator für die Gesamtzahl der Teilchen im System ist

$$\boldsymbol{N} = \int \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\xi)\, \boldsymbol{\Psi}(\xi)\, \mathrm{d}\xi = \sum_s \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger \boldsymbol{\alpha}_s. \tag{143.5}$$

In Systemen aus stabilen Teilchen (Elektronen, Protonen usw.) muß die Gesamtzahl der Teilchen im System konstant sein. Um nicht eine zusätzliche Bedingung für die Konstanz der Teilchenzahl $\boldsymbol{N} = \sum_s \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger \boldsymbol{\alpha}_s$ einführen zu müssen, führen wir das chemische Potential μ ein. Wir addieren zum Operator (143.4) den Term $-\mu \sum_s \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger \boldsymbol{\alpha}_s$ und bekommen den neuen Operator

$$\boldsymbol{H} = \sum_s (\varepsilon_s - \mu)\, \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger \boldsymbol{\alpha}_s + \frac{1}{2} \sum_{slpq} \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger \boldsymbol{\alpha}_l^\dagger \boldsymbol{\alpha}_p \boldsymbol{\alpha}_q \langle sl|\boldsymbol{W}|pq\rangle. \tag{143.6}$$

Das chemische Potential μ wird aus der Bedingung

$$N = \left\langle \left| \sum_s \boldsymbol{\alpha}_s^\dagger \boldsymbol{\alpha}_s \right| \right\rangle$$

bestimmt. Im Grundzustand des Systems sind ohne Wechselwirkung ($\boldsymbol{W} = 0$) alle Einteilchen-Zustände mit der Energie $\varepsilon_s \leqq \varepsilon_F$ besetzt und die Zustände mit $\varepsilon_s > \varepsilon_F$ unbesetzt; das chemische Potential ist $\mu = \varepsilon_F$, wenn ε_F die Fermi-Energie ist.

Um etwas Konkreteres vor Augen zu haben, nehmen wir an, das System bestehe aus Fermi-Teilchen mit dem Spin 1/2, und der Operator $\boldsymbol{H}(\xi)$ für dieEinteilchen-Zustände habe die Eigenwerte $\hbar^2\mathfrak{k}^2/2m$. Zu den Einteilchen-Zuständen gehören dann die Wellenfunktionen

$$\varphi_s \equiv \varphi_{\mathfrak{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{\mathscr{V}}}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\mathfrak{k}\mathfrak{r}} \chi_\sigma$$

mit der Spinfunktion χ_σ. Der Index σ nimmt die beiden Werte $\pm\, 1/2$ an. Weiter setzen wir voraus, daß die Wechselwirkung zwischen zwei Fermionen nur vom gegenseitigen Abstand, aber nicht von der Spinstellung abhängt, und nur eine geringe Reichweite hat, d. h., wir setzen $\boldsymbol{W}(\xi, \xi') = \boldsymbol{W}(|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2|)$. Die Matrixelemente in (143.6) sind damit

$$\langle s_1' s_2'|\boldsymbol{W}|s_2 s_1\rangle = -\frac{\nu(|\mathfrak{k}_1' - \mathfrak{k}_1|)}{\mathscr{V}}\, \delta_{\sigma_2'\sigma_2} \delta_{\sigma_1'\sigma_1}\, \Delta(\mathfrak{k}_2' - \mathfrak{k}_2 + \mathfrak{k}_1' - \mathfrak{k}_1), \tag{143.7}$$

wobei die durch (141.4) definierte Funktion Δ den Impulserhaltungssatz enthält. Sie ist nur für $\mathfrak{k}_2 + \mathfrak{k}_1 = \mathfrak{k}_2' + \mathfrak{k}_1'$ von Null verschieden:

$$\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} \equiv \nu(\mathfrak{k}_1' - \mathfrak{k}_1) = \frac{-4\pi}{|\mathfrak{k}_1' - \mathfrak{k}_1|} \int_0^\infty W(\varrho)\, \varrho \sin\{|\mathfrak{k}_1' - \mathfrak{k}_1|\varrho\}\, d\varrho \tag{143.8}$$

ist eine reelle Funktion vom Betrag des Vektors $\mathfrak{k}_1' - \mathfrak{k}_1$. Diese Funktion ist die Fourier-Transformierte der Wechselwirkungsenergie zweier Fermionen. Das Vorzeichen in (143.8) ist so gewählt, daß zu einer Anziehung zwischen den Teilchen positive Werte von $\nu_{kk'}$ gehören. Mit Hilfe von (143.7) finden wir den expliziten Ausdruck für den Hamilton-Operator für den Fall, daß die Wechselwirkung nicht von den Spins abhängt:

$$\boldsymbol{H} = \sum_{\mathfrak{k}\sigma} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right) \boldsymbol{\alpha}^\dagger_{\mathfrak{k}\sigma} \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}\sigma} - \frac{1}{2\mathscr{V}} \sum_{(\mathfrak{k}_2 + \mathfrak{k}_1 = \mathfrak{k}_2' + \mathfrak{k}_1')} \nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} \boldsymbol{\alpha}^\dagger_{\mathfrak{k}_1'\sigma_1} \boldsymbol{\alpha}^\dagger_{\mathfrak{k}_2'\sigma_2} \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}_2\sigma_2} \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}_1\sigma_1}. \tag{143.9}$$

In der zweiten Summe wird über σ_1, σ_2 und alle Werte von $\mathfrak{k}_1, \ldots, \mathfrak{k}_2'$ summiert, die den in der Klammer unter der Summe angegebenen Impulssatz erfüllen.

Ist die Reichweite von $\boldsymbol{W}$ kleiner als die mittlere Wellenlänge der Relativbewegung eines Fermionenpaares, dann wirkt diese Wechselwirkung nur zwischen Fermionen mit antiparallelen Spins. Fermionen mit parallelen Spins nähern sich nicht so weit an, daß die Wechselwirkung in Erscheinung tritt. In diesem Falle muß man in (143.9) $\sigma_2 = -\sigma_1$ setzen. Wir sondern weiter in der zweiten Summe in (143.9) die Glieder mit $\mathfrak{k}_2 + \mathfrak{k}_1 = \mathfrak{k}_2' + \mathfrak{k}_1' = 0$ aus. Es wird nun

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{H}',$$

wobei $\boldsymbol{H}'$ alle Produkte von vier Fermi-Operatoren mit $\mathfrak{k}_2 + \mathfrak{k}_1 = \mathfrak{k}_2' + \mathfrak{k}_1' \neq 0$ enthält;

$$\boldsymbol{H}_0 = \sum_{\mathfrak{k}\sigma} e(\mathfrak{k})\, \boldsymbol{\alpha}^\dagger_{\mathfrak{k}\sigma} \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}\sigma} - \frac{1}{2\mathscr{V}} \sum_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'\sigma} \nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} \boldsymbol{\alpha}^\dagger_{\mathfrak{k}'\sigma} \boldsymbol{\alpha}^\dagger_{-\mathfrak{k}',\,-\sigma} \boldsymbol{\alpha}_{-\mathfrak{k},\,-\sigma} \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}\sigma};$$

hier ist $e(\mathfrak{k}) = \dfrac{\hbar^2 \vec{\mathfrak{k}}^2}{2m} - \mu$; $\nu_{kk'}$ ist die Fourier-Transformierte der Wechselwirkungsenergie zweier Fermionen.

Die Summanden, die sich nur durch die Werte von σ unterscheiden, liefern den gleichen Beitrag zur Summe in $\boldsymbol{H}_0$, und es ist daher

$$\boldsymbol{H}_0 = 2 \sum_{\mathfrak{k}} e(\mathfrak{k})\, \boldsymbol{\alpha}^\dagger_{\mathfrak{k}\,1/2} \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}\,1/2} - \frac{1}{\mathscr{V}} \sum_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} \nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} \boldsymbol{\alpha}^\dagger_{\mathfrak{k}'\,1/2} \boldsymbol{\alpha}^\dagger_{-\mathfrak{k}',\,-1/2} \boldsymbol{\alpha}_{-\mathfrak{k},\,-1/2} \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}\,1/2}. \tag{143.10}$$

Zur Untersuchung des Eigenwertspektrums des Operators (143.10) führen wir die von Bogoljubow vorgeschlagene kanonische Transformation der Fermi-Operatoren

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}\,1/2} &= u_{\mathfrak{k}} \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}0} + v_{\mathfrak{k}} \boldsymbol{A}^\dagger_{\mathfrak{k}1}, \\ \boldsymbol{\alpha}_{-\mathfrak{k},\,-1/2} &= u_{\mathfrak{k}} \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}1} - v_{\mathfrak{k}} \boldsymbol{A}^\dagger_{\mathfrak{k}0} \end{aligned}\right\} \tag{143.11}$$

aus; die Funktionen $u_{\mathfrak{k}}$ und $v_{\mathfrak{k}}$ sind reell und symmetrisch gegenüber der Transformation $\mathfrak{k} \to -\mathfrak{k}$ und erfüllen die Beziehung

$$u_{\mathfrak{k}}^2 + v_{\mathfrak{k}}^2 = 1. \tag{143.12}$$

Gilt die Bedingung (143.12), dann genügen die neuen Operatoren $\boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}0}$ und $\boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}1}$ den üblichen Vertauschungsregeln für Fermi-Operatoren.

Wir führen durch (143.11) die neuen Fermi-Operatoren ein und formen (143.10) um in

$$\boldsymbol{H}_0 = E_0 + \boldsymbol{H}_0^0 + \boldsymbol{H}_1 + \boldsymbol{H}_2, \tag{143.13}$$

$$E_0 = 2 \sum_{\mathfrak{k}} e(\mathfrak{k})\, v_{\mathfrak{k}}^2 - \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} \nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} u_{\mathfrak{k}'} v_{\mathfrak{k}'} u_{\mathfrak{k}} v_{\mathfrak{k}} \tag{143.14}$$

ist ein konstanter Summand unabhängig von den Fermi-Operatoren und entspricht der Energie des Grundzustandes;

$$\boldsymbol{H}_0^0 = \sum_{\mathfrak{k}} \left\{ e(\mathfrak{k}) \left[u_{\mathfrak{k}}^2 - v_{\mathfrak{k}}^2 \right] + \frac{2 u_{\mathfrak{k}} v_{\mathfrak{k}}}{\mathcal{V}} \sum_{\mathfrak{k}'} \nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} u_{\mathfrak{k}'} v_{\mathfrak{k}'} \right\} \left(\boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}0}^\dagger \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}0} + \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}1}^\dagger \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}1} \right) \tag{143.15}$$

ist der diagonale Teil des Hamilton-Operators,

$$\boldsymbol{H}_1 = \sum_{\mathfrak{k}} \left\{ 2 e(\mathfrak{k})\, u_{\mathfrak{k}} v_{\mathfrak{k}} - \frac{1}{\mathcal{V}} \left(u_{\mathfrak{k}}^2 - v_{\mathfrak{k}}^2 \right) \sum_{\mathfrak{k}'} \nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} u_{\mathfrak{k}'} v_{\mathfrak{k}'} \right\} \left(\boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}0}^\dagger \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}1}^\dagger + \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}1} \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}0} \right) \tag{143.16}$$

ist der nichtdiagonale Teil des Hamilton-Operators mit Produkten aus nur zwei Fermi-Operatoren. Der Operator $\boldsymbol{H}_2$ enthält die Produkte aus vier neuen Fermi-Operatoren. Für schwach angeregte Zustände ist die Größenordnung von $\boldsymbol{H}_2$ bedeutend kleiner als die der anderen Glieder, daher kann man $\boldsymbol{H}_2$ weglassen.

Bisher waren die reellen Funktionen $u_{\mathfrak{k}}$ und $v_{\mathfrak{k}}$ in der kanonischen Transformation willkürlich, sie mußten nur die Gleichung (143.12) erfüllen. Wir wählen diese Funktionen jetzt so, daß der Operator (143.16) Null wird. Dazu muß die Gleichung

$$2 e(\mathfrak{k})\, u_{\mathfrak{k}} v_{\mathfrak{k}} = \frac{1}{\mathcal{V}} \left(u_{\mathfrak{k}}^2 - v_{\mathfrak{k}}^2 \right) \sum_{\mathfrak{k}'} \nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} u_{\mathfrak{k}'} v_{\mathfrak{k}'} \tag{143.17}$$

gelten. Wie man leicht sieht, ist (143.17) gleichzeitig die Bedingung dafür, daß die Energie des Grundzustandes (143.14) unter der Nebenbedingung (143.12) ein Minimum wird. Wir führen die Bezeichnung

$$\Delta_{\mathfrak{k}} \equiv \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathfrak{k}'} u_{\mathfrak{k}'} v_{\mathfrak{k}'} \nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} \tag{143.18}$$

ein. Mit Hilfe von (143.17) und (143.12) kann man $u_{\mathfrak{k}}$ und $v_{\mathfrak{k}}$ durch $e(\mathfrak{k})$ und $\Delta_{\mathfrak{k}}$ ausdrücken:

$$u_{\mathfrak{k}}^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{e(\mathfrak{k})}{\sqrt{\Delta_{\mathfrak{k}}^2 + e^2(\mathfrak{k})}} \right], \quad v_{\mathfrak{k}}^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{e(\mathfrak{k})}{\sqrt{\Delta_{\mathfrak{k}}^2 + e^2(\mathfrak{k})}} \right]. \tag{143.19}$$

Wenn wir die erhaltenen Ausdrücke in (143.17) einsetzen, dann finden wir eine Gleichung zur Bestimmung von $\Delta_{\mathfrak{k}}$:

$$\Delta_{\mathfrak{k}} = \frac{1}{2\mathscr{V}} \sum_{\mathfrak{k}'} \frac{v_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} \Delta_{\mathfrak{k}'}}{\sqrt{\Delta_{\mathfrak{k}'}^2 + e^2(\mathfrak{k}')}}. \tag{143.20}$$

(143.20) hat eine komplizierte Struktur. Der Wert von $\Delta_{\mathfrak{k}}$ hängt vom Energiespektrum $\varepsilon_{\mathfrak{k}}$ der Einteilchen-Zustände ohne Wechselwirkung (die Energie wird vom chemischen Potential an gezählt) und von den Funktionen $v_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}$ ab, die die Wechselwirkung zwischen zwei Fermionen bestimmen.

Wir setzen die Ausdrücke (143.18) und (143.19) in (143.15) ein und bringen den diagonalen Teil des Hamilton-Operators in die Gestalt

$$\boldsymbol{H}_0^0 = \sum_{\mathfrak{k}} \sqrt{e^2(\mathfrak{k}) + \Delta_{\mathfrak{k}}^2}\,(\boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}0}^\dagger \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}0} + \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}1}^\dagger \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}1}). \tag{143.21}$$

Wegen der Wechselwirkung zwischen den Fermionen wird das Spektrum der Elementaranregungen durch die Größe

$$E(\mathfrak{k}) = \sqrt{e^2(\mathfrak{k}) + \Delta_{\mathfrak{k}}^2} \tag{143.22}$$

bestimmt. Zu jedem Impuls $\hbar\mathfrak{k}$ gehören zwei Arten von Elementaranregungen des Fermionensystems, die durch die Eigenfunktionen der neuen Besetzungszahloperatoren

$$\boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}0}^\dagger \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}0} |n_{\mathfrak{k}0}\rangle = n_{\mathfrak{k}0} |n_{\mathfrak{k}0}\rangle \quad \text{und} \quad \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}1}^\dagger \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}1} |n_{\mathfrak{k}1}\rangle = n_{\mathfrak{k}1} |n_{\mathfrak{k}1}\rangle$$

beschrieben werden. Die Zustände $|n_{\mathfrak{k}0}\rangle$ und $|n_{\mathfrak{k}1}\rangle$ haben die Energie $E(\mathfrak{k})\,n_{\mathfrak{k}0}$ bzw. $E(\mathfrak{k})\,n_{\mathfrak{k}1}$.

Die Änderung des Einteilchen-Spektrums, d. h. die Differenz $e(\mathfrak{k}) - E(\mathfrak{k})$ wird durch die Größe $\Delta_{\mathfrak{k}}$ gegeben; $\Delta_{\mathfrak{k}}$ ist eine Wurzel von (143.20). Zunächst sieht man leicht, daß (143.20) die triviale Lösung $\Delta_{\mathfrak{k}} = 0$ oder $u_{\mathfrak{k}} v_{\mathfrak{k}} = 0$ hat. Wir wählen diese Lösung in der Form

$$\left.\begin{aligned} u_{\mathfrak{k}} &= 1, \quad v_{\mathfrak{k}} = 0 \quad \text{für} \quad e(\mathfrak{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu > 0; \\ u_{\mathfrak{k}} &= 0, \quad v_{\mathfrak{k}} = 1 \quad \text{für} \quad e(\mathfrak{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu < 0. \end{aligned}\right\} \tag{143.23}$$

Um den physikalischen Sinn der erhaltenen Lösungen zu erkennen, betrachten wir die zu (143.11) inverse kanonische Transformation

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}0} &= u_{\mathfrak{k}} \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}1/2} - v_{\mathfrak{k}} \boldsymbol{\alpha}_{-\mathfrak{k},-1/2}^\dagger; \\ \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}1} &= u_{\mathfrak{k}} \boldsymbol{\alpha}_{-\mathfrak{k},-1/2} + v_{\mathfrak{k}} \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}1/2}^\dagger. \end{aligned}\right\} \tag{143.24}$$

Bei Gültigkeit von (143.23) vernichten die Operatoren $\boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}0} = \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}1/2}$ und $\boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}1} = \boldsymbol{\alpha}_{-\mathfrak{k},-1/2}$ außerhalb der Fermi-Kugel ($e(\mathfrak{k}) > 0$) Fermionen in den Zuständen ($\mathfrak{k}$,1/2) bzw. ($-\mathfrak{k}$, $-1/2$). Innerhalb der Fermi-Kugel ($e(\mathfrak{k}) < 0$) sind diese Operatoren $\boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}0} = -\boldsymbol{\alpha}_{-\mathfrak{k},-1/2}^\dagger$, $\boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}1} = \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}1/2}^\dagger$; sie erzeugen also Fermionen — oder vernichten Löcher — in den Zuständen ($-\mathfrak{k}$, $-1/2$) und ($\mathfrak{k}$, 1/2). Die Transformation (143.24) st bei Gültigkeit von (143.23) dem Übergang zu der in § 142 behandelten Löcher-

darstellung äquivalent. Die Energie der neuen Einteilchen-Zustände ist dabei immer positiv: $E(\mathfrak{k}) = \sqrt{e^2(\mathfrak{k})}$ (in Übereinstimmung mit (142.20)).

Für genügend starke Anziehungskräfte, wenn die Ungleichung

$$\frac{1}{2\mathscr{V}} \sum \frac{v_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}}{|e(k')|} > 1$$

gilt, gibt es neben der trivialen Lösung von (143.20) noch eine nichttriviale Lösung mit $\Delta_{\mathfrak{k}} \neq 0$. Wir wollen den Wert von $\Delta_{\mathfrak{k}}$ unter der Voraussetzung berechnen, daß die Funktion $v_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}$ konstant und gleich v ist, wenn $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{k}'$ im Intervall $\mathfrak{k}_0 - \mathfrak{q}$, $\mathfrak{k}_0 + \mathfrak{q}$ liegen; sie sei gleich Null für $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{k}'$ außerhalb dieses Intervalls. Nach (143.18) ist dann $\Delta_{\mathfrak{k}}$ für $\mathfrak{k}$ in diesem Intervall konstant und gleich Δ. (143.20) lautet damit

$$1 = \frac{v}{2\mathscr{V}} \sum_{(\mathfrak{k}_0 - \mathfrak{q} \leqq \mathfrak{k} \leqq \mathfrak{k}_0 + q)} [\Delta^2 + e^2(\mathfrak{k})]^{-1/2}.$$

Ist Δ größer als der Abstand zwischen benachbarten Niveaus $e(\mathfrak{k})$, dann kann man die Summe durch ein Integral ersetzen, indem man die Gleichung

$$\sum_{\mathfrak{k}} \ldots = \mathscr{V}(2\pi)^{-3} \int \ldots \, \mathrm{d}^3\mathfrak{k}$$

benutzt.

Wir setzen $\mu = \hbar^2 k_0^2/2m$ und haben

$$e(k) \approx \frac{\hbar^2 k_0 (k - k_0)}{m}.$$

Ferner ist

$$\mathrm{d}^3\mathfrak{k} = 4\pi k_0^2 \, \mathrm{d}k.$$

Jetzt wird

$$1 = \frac{v k_0^2}{4\pi^2} \int_{-q}^{+q} \left[\Delta^2 + \left(\frac{\hbar^2 k_0}{m} \xi\right)^2\right]^{-1/2} \mathrm{d}\xi.$$

Wir rechnen das Integral aus und lösen die entstehende Gleichung nach Δ auf:

$$\Delta = \frac{2\hbar^2 k_0 q}{m} \frac{\mathrm{e}^{-\frac{D}{v}}}{1 - \mathrm{e}^{-D/v}} \qquad D \equiv \frac{2\pi^2\hbar^2}{m k_0}. \tag{143.25}$$

Aus (143.25) folgt unmittelbar, daß man diesen Ausdruck nicht erhalten kann, wenn man die Wechselwirkung zwischen den Fermionen mit der Störungstheorie behandelt. Die Störungstheorie liefert die Korrekturen zur Energie als Potenzen der kleinen Wechselwirkungsenergie v; aber die Größe Δ geht für $v \approx 0$ wie $\exp\left(-\frac{D}{v}\right)$ gegen Null und kann nicht in eine Reihe entwickelt werden.

Wir wollen jetzt den physikalischen Sinn der Größe Δ klären. Dazu drücken wir die Energie des Grundzustandes E_0 durch Δ aus. Einsetzen von (143.18) und (143.19) in (143.14) ergibt

$$E_0 = \sum_{\mathfrak{k}} \frac{e(\mathfrak{k})\left[\sqrt{e^2(\mathfrak{k}) + \Delta_{\mathfrak{k}}^2} - e(\mathfrak{k})\right] - \frac{1}{2}\Delta_{\mathfrak{k}}^2}{\sqrt{e^2(\mathfrak{k}) + \Delta_{\mathfrak{k}}^2}}.$$

Für $\Delta = 0$ ist $E_0 = 0$, und die Funktionen der kanonischen Transformation reduzieren sich auf (143.23) für die triviale Lösung der Gleichung (143.20). Für $\Delta \neq 0$ ist $E_0 < 0$. Für $\Delta \neq 0$ sind also die nichttrivialen Lösungen von (143.20) energetisch günstiger als die trivialen.

In den angeregten Zuständen des Systems werden Quasiteilchen erzeugt. Die Impulsabhängigkeit der Energie dieser Quasiteilchen wird durch die Formel (143.22) gegeben. Letztere kann man für $\mu = \hbar^2 \vec{\mathfrak{k}}_0^2/2m$ in der Form

$$E(\mathfrak{k}) = \frac{\hbar^2}{2m}\left[(k^2 - k_0^2)^2 + \left(\frac{2m\Delta_{\mathfrak{k}}}{\hbar^2}\right)^2\right]^{1/2} \tag{143.26}$$

schreiben. Für große Differenzen $\mathfrak{k}^2 - \mathfrak{k}_0^2$ ist die Impulsabhängigkeit der Energie der Quasiteilchen dieselbe wie für freie Teilchen mit der Masse m. Nähert sich aber $|\mathfrak{k}|$ dem Werte $k_0(\hbar k_0$ ist der Grenzimpuls der Fermi-Kugel), so strebt die Anregungsenergie nicht gegen Null, sondern gegen den endlichen Grenzwert

$$\lim E(\mathfrak{k}) = \Delta_{\mathfrak{k}_0} \quad \text{für} \quad |\mathfrak{k}| \to k_0 .$$

Die Größe Δ_{k_0} legt also die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand fest. Für $\Delta_{k_0} \neq 0$ ist im Anregungsspektrum des Fermionensystems ein *Energiespalt* vorhanden. Wegen dieses Energiespaltes sind die angeregten Zustände gegenüber äußeren Störungen in gewisser Weise stabil; das ist die Ursache für die Erscheinung der Supraleitung (s. § 144). Das System kann Energie nur in Portionen abgeben oder aufnehmen, die nicht kleiner sind als Δ_{k_0}.

Für $\Delta_{\mathfrak{k}} \neq 0$ sind die Funktionen (143.19) der kanonischen Transformation gleichzeitig von Null verschieden. Die neuen Fermi-Operatoren $\boldsymbol{A}^\dagger$ und $\boldsymbol{A}$ für die Erzeugung und Vernichtung von Quasiteilchen (Quanten der Elementaranregungen) entsprechen daher Überlagerungen von Fermionen- und Löcherzuständen des Systems nichtwechselwirkender Teilchen. Die Elementaranregungen für $\Delta_{\mathfrak{k}} \neq 0$ sind demnach mit anderen Worten kollektive Anregungen. Zur trivialen Lösung $\Delta_{\mathfrak{k}} = 0$ der Gleichung (143.20) gehört ein anderer — „normaler“ — Grundzustand mit einer größeren Energie; bei diesem Grundzustand beginnt sofort das kontinuierliche (für ein unendlich großes System) Anregungsspektrum.

Der oben behandelte Effekt des Energiespaltes im Anregungsspektrum eines Systems hängt nach (143.10) mit der Wechselwirkung von Fermionen mit entgegengesetzten Impulsen zusammen. Diese Wechselwirkung bezeichnet man als *Paarung*.

Zum Schluß dieses Paragraphen behandeln wir das Problem, wie man das chemische Potential für ein System wechselwirkender Fermionen im Grundzustand berechnen kann. Das chemische Potential des Grundzustandes folgt aus der Bedingung

$$N = \langle \Phi_0 | \boldsymbol{N} | \Phi_0 \rangle, \tag{143.27}$$

N ist die Zahl der Teilchen im System; Φ_0 ist die Zustandsfunktion des Grundzustandes, in dem keine Quasiteilchen im System vorhanden sind, d. h. Φ_0 genügt den Gleichungen

$$\boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}0}\Phi_0 = \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}1}\Phi_0 = 0 .$$

Um (143.27) zur Berechnung des chemischen Potentials ausnutzen zu können, stellen wir den Teilchenzahloperator $\boldsymbol{N} = 2 \sum_{\mathfrak{k}} \alpha^{\dagger}_{\mathfrak{k}1/2} \alpha_{\mathfrak{k}1/2}$ mit Hilfe der Transformation (143.11) durch die neuen Operatoren dar und erhalten

$$\boldsymbol{N} = \sum_{\mathfrak{k}} \left\{ 2 v_{\mathfrak{k}}^2 + (u_{\mathfrak{k}}^2 - v_{\mathfrak{k}}^2) \left(\boldsymbol{A}^{\dagger}_{\mathfrak{k}1} \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}1} + \boldsymbol{A}^{\dagger}_{\mathfrak{k}0} \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}0} \right) + 2 u_{\mathfrak{k}} v_{\mathfrak{k}} \left(\boldsymbol{A}^{\dagger}_{\mathfrak{k}0} \boldsymbol{A}^{\dagger}_{\mathfrak{k}1} + \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}0} \boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}1} \right) \right\}.$$

Diesen Ausdruck setzen wir in (143.27) ein, verwenden (143.19) und bekommen als Bestimmungsgleichung für

$$N = \sum_{\mathfrak{k}} 2 v_{\mathfrak{k}}^2 = \sum_{\mathfrak{k}} \left[1 - \frac{e(\mathfrak{k})}{\sqrt{e^2(\mathfrak{k}) + \Delta_{\mathfrak{k}}^2}} \right] \tag{143.28}$$

mit

$$e(\mathfrak{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k^2 - k_0^2 \right).$$

Für $\Delta_{\mathfrak{k}} = 0$ wird aus (143.28)

$$N = \sum_{\mathfrak{k}} \left(1 - \frac{e(\mathfrak{k})}{|e(\mathfrak{k})|} \right). \tag{143.29}$$

Unter Beachtung von

$$\left(1 - \frac{e(\mathfrak{k})}{|e(\mathfrak{k})|} \right) = \begin{cases} 0 & \text{für} \quad k > k_0, \\ 2 & \text{für} \quad k \leqq k_0 \end{cases}$$

erkennen wir, daß die Gleichung (143.29) mit der Gleichung für den maximalen Impuls $p_F = \hbar k_0$ der Fermi-Kugel übereinstimmt. Für $\Delta_{\mathfrak{k}} = 0$ ist daher das chemische Potential

$$\mu = \frac{p_F^2}{2m} = \varepsilon_F$$

die Fermi-Energie.

Für $\Delta_{\mathfrak{k}} \neq 0$ ersetzen wir die Summe in (143.28) durch ein Integral und erhalten die Gleichung

$$\frac{N}{\mathcal{V}} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{k^2 - k_0^2}{\sqrt{(k^2 - k_0^2)^2 + \left(\frac{2m\Delta_{\mathfrak{k}}}{\hbar^2} \right)^2}} \right) k^2 \, dk.$$

Diese Gleichung liefert k_0 und damit auch $\mu = \hbar^2 k_0^2 / 2m$, wenn die Teilchendichte im System $N/\mathcal{V}$ und der Wert von $\Delta_{\mathfrak{k}}$ gegeben sind.

§ 144*. Wechselwirkung der Metallelektronen mit den Phononen und mikroskopische Theorie der Supraleitung

Die mikroskopische Theorie der Supraleitung wurde erst in der letzten Zeit in Arbeiten von Bardeen, Cooper und Schrieffer [117] und Bogoljubow [118] geschaffen. Wir behandeln hier nur die Grundideen der Theorie. Diese zeigen, wie wichtig die Wechselwirkung der Metallelektronen mit den Gitterschwingungen ist, d. h. die Wechselwirkung eines Fermionensystems mit einem Bosonensystem.

Wie in § 128 erwähnt wurde, ist die Wechselwirkung der Elektronen mit den Phononen die Ursache für den Widerstand der Metalle; infolge dieser Wechselwirkung werden die Elektronen gestreut. FRÖHLICH [119] hatte bereits 1950 den Gedanken ausgesprochen, daß die Supraleitung der Metalle ebenfalls von der Wechselwirkung der Elektronen mit den Phononen verursacht wird. In den Arbeiten [117] und [118] ist gezeigt worden, daß diese Wechselwirkung unter gewissen Bedingungen einen Energiespalt über dem Grundzustand im Anregungsspektrum der Elektronen hervorbringt. Infolgedessen sind die angeregten Zustände, die einem Stromdurchgang durch das Metall entsprechen, stabil, und es entsteht Supraleitung.

In einem idealen Gitter (mit unbeweglich festgehaltenen Ionen an den Gitterpunkten) wird die Bewegung eines Elektrons im Leitungsband (s. § 128) durch die Bloch-Funktion

$$\varphi_{\mathfrak{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{\mathscr{V}}} e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} u_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) \chi_\sigma \tag{144.1}$$

beschrieben. In diesem Paragraphen sind die $\mathfrak{k}$-Werte nicht auf die erste Brillouinsche Zone beschränkt. Die Elektronen-Wellenfunktion des ganzen Metalls mit N Leitungselektronen im Volumen $\mathscr{V}$ ist das antisymmetrische Produkt aus N Funktionen (144.1). Im Grundzustand besetzen die Elektronen die niedrigsten Bloch-Zustände, d. h., es sind die Zustände besetzt, die im $\mathfrak{k}$-Raum innerhalb der Fermi-Fläche liegen. Wir werden voraussetzen, daß diese Fläche von der Bandgrenze weit entfernt und isotrop ist; die Fermi-Fläche sei also eine Kugel vom Radius k_0. Bei einer Anregung gelangen die Elektronen aus den Zuständen $k < k_0$ in Zustände mit $k > k_0$.

$\varepsilon_{\mathfrak{k}}$ sei die Energie eines Elektrons mit dem Quasiimpuls $\hbar\mathfrak{k}$. In der Darstellung der zweiten Quantisierung ist der Hamilton-Operator des Elektronensystems (bis auf einen konstanten Summanden)

$$\boldsymbol{H}_0 = \sum_{\mathfrak{k},\sigma} \varepsilon_{\mathfrak{k}} \boldsymbol{\alpha}^\dagger_{\mathfrak{k}\sigma} \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}\sigma}, \tag{144.2}$$

wenn $\boldsymbol{\alpha}^\dagger$ und $\boldsymbol{\alpha}$ die Fermi-Operatoren für die Erzeugung und Vernichtung von Quasiteilchen sind.

Wir wollen nun den Operator für die Wechselwirkung der Elektronen mit den Phononen bestimmen. Wird das Ion am $\mathfrak{n}$-ten Gitterpunkt um $\xi_{\mathfrak{n}}$ verschoben, so ändert sich die Wechselwirkungsenergie des Elektrons mit dem Gitter $\sum_{\mathfrak{n}} W(\mathfrak{r} - \mathfrak{n})$ um die Größe $\sum_{\mathfrak{n}} \xi_{\mathfrak{n}} \{\nabla_{\mathfrak{n}} W(\mathfrak{r} - \mathfrak{n})\}$. In der Darstellung der zweiten Quantisierung ist daher der Operator für die Elektron-Phononen-Wechselwirkung

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{w}} = \int \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\mathfrak{r}) \sum_{\mathfrak{n}} \boldsymbol{\xi}_{\mathfrak{n}} \{\nabla_{\mathfrak{n}} W(\mathfrak{r} - \mathfrak{n})\} \boldsymbol{\Psi}(\mathfrak{r})\, d^3\mathfrak{r} = \\ = -\int \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\mathfrak{r}) \sum_{\mathfrak{n}} W(\mathfrak{r} - \mathfrak{n}) (\nabla_{\mathfrak{n}} \boldsymbol{\xi}_{\mathfrak{n}}) \boldsymbol{\Psi}(\mathfrak{r})\, d^3\mathfrak{r}. \tag{144.3}$$

Der Operator $\boldsymbol{\Psi}$ wird dabei folgendermaßen durch die Fermi-Operatoren $\boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}\sigma}$ und die Bloch-Funktionen (144.1) ausgedrückt:

$$\boldsymbol{\Psi} = \frac{1}{\sqrt{\mathscr{V}}} \sum_{\mathfrak{k},\sigma} \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}\sigma} e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} u_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) \chi_\sigma. \tag{144.4}$$

Der Verschiebungsoperator für die Ionen ξ_n wird durch (132.13) gegeben; damit wird

$$(\nabla_n \xi_n) = \sum_q i \sqrt{\frac{\hbar q}{2MNs}} \left(a_q e^{iqn} - a_q^\dagger e^{-iqn}\right) \tag{144.5}$$

mit den Bose-Operatoren a_q und $a_q^\dagger$. s ist die Geschwindigkeit der longitudinalen Schallwellen mit dem Wellenzahlvektor q, da nur die longitudinalen Wellen zu (144.5) beitragen und für sie $\omega(q) = sq$ ist.

Wir setzen (144.4) und (144.5) in (144.3) ein und beachten, daß die Summe $\sum_n \exp(i\mathfrak{Q}n)$ für $\mathfrak{Q} = 0$ gleich N und für $\mathfrak{Q} \neq 0$ gleich Null ist. Damit ergibt sich als endgültiger Ausdruck für die Operatoren der Elektron-Phononen-Wechselwirkung in der Besetzungszahldarstellung

$$H_w = \sum_{q\sigma} H_q, \quad H_q = i D(q)\, a_q \varrho_q^\dagger + \text{h. k.} \tag{144.6}$$

mit

$$\varrho_q^\dagger = \sum_{\mathfrak{k}} \alpha_{\mathfrak{k}-q}^\dagger \alpha_{\mathfrak{k}} \tag{144.7}$$

als Kurzbezeichnung für die Summen der Produkte der Fermi-Operatoren;

$$D(q) = \sqrt{\frac{\hbar q}{2M\mathcal{V}s}} \int_\Omega u_{\mathfrak{k}-q}^* W u_{\mathfrak{k}} \, d^3 r$$

ist eine kleine Größe, die die Elektron-Phononen-Wechselwirkung bestimmt. Es wird über eine Elementarzelle integriert. Die Buchstaben „h. k" in (144.6) und in den folgenden Ausdrücken bedeuten die hermitesch konjugierten Glieder zu allen vorhergehenden Gliedern.

Der Wechselwirkungsoperator (144.6) ist vom Spinzustand der Elektronen unabhängig; wir werden deshalb im folgenden den Spinindex σ nicht in allen Ausdrücken explizit angeben.

Der Operator (144.6) ist unter folgenden Voraussetzungen abgeleitet worden: Die Ionen bewegen sich im Gitter als einheitliches Ganzes; $D(q)$ hängt nur von q, aber nicht von $\mathfrak{k}$ ab, und die Gitterschwingungen lassen sich für alle q-Werte in longitudinale und transversale einteilen. Die Wechselwirkung (144.6) erfolgt daher nur mit den longitudinalen Phononen. Ohne diese Vereinfachungen sind die Rechnungen wesentlich komplizierter. Diese komplizierteren Rechnungen sind aber nur dann gerechtfertigt, wenn man quantitative Ergebnisse erhalten will.

Infolge der Wechselwirkung der Elektronen mit den Phononen ändern sich die Energiezustände der Elektronen und der Phononen. Uns interessiert nur das Verhalten der Elektronen. Die Änderung des Phononenspektrums wird nur indirekt durch den experimentellen Wert der Schallgeschwindigkeit s berücksichtigt.

Die Elektronen in Wechselwirkung mit den Phononen werden durch den Hamilton-Operator

$$H' = H_0 + H_w, \quad H_0 = \sum_{\mathfrak{k}} \varepsilon_{\mathfrak{k}} \alpha_{\mathfrak{k}}^\dagger \alpha_{\mathfrak{k}} + \sum_q \hbar \omega_q a_q^\dagger a_q \tag{144.8}$$

beschrieben; H_w wird durch die Formel (144.6) gegeben.

Zur Abschätzung der Rolle der Elektron-Phononen-Wechselwirkung transformieren wir den Operator (144.8) nach der Vorschrift von Fröhlich [120], um einen möglichst großen Teil des Wechselwirkungsoperators zu eliminieren. Die Transformation des Hamilton-Operators ist

$$\boldsymbol{H} = e^{-i\boldsymbol{S}}\boldsymbol{H}' e^{i\boldsymbol{S}} = \boldsymbol{H}' + i[\boldsymbol{H}', \boldsymbol{S}] - \frac{1}{2}[[\boldsymbol{H}', \boldsymbol{S}], \boldsymbol{S}] + \cdots. \tag{144.9}$$

Der Transformationsoperator, der die kleine Wechselwirkung enthält, wird in der Form

$$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{S}^\dagger = \sum_{\mathfrak{q}} \boldsymbol{S}_{\mathfrak{q}}, \quad \boldsymbol{S}_{\mathfrak{q}} = \boldsymbol{\gamma}_{\mathfrak{q}} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{q}} + \boldsymbol{\gamma}_{\mathfrak{q}}^\dagger \boldsymbol{a}_{\mathfrak{q}}^\dagger \tag{144.10}$$

mit

$$\boldsymbol{\gamma}_{\mathfrak{q}} = \sum_{\mathfrak{k}} \Phi(\mathfrak{k}, \mathfrak{q})\, \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}}^\dagger \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}} \tag{144.11}$$

gewählt. Die Funktionen Φ $(\mathfrak{k}, \mathfrak{q})$ hängen mit der Wechselwirkung zusammen. Sie werden später explizit bestimmt.

Nun setzen wir (144.8) und (144.10) in (144.9) ein, benutzen (144.6) und sammeln die Glieder gleicher Größenordnung; so ergibt sich

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0 + \sum_{\mathfrak{q}} \{i[\boldsymbol{H}_0, \boldsymbol{S}_{\mathfrak{q}}] + \boldsymbol{H}_{\mathfrak{q}}\} + i \sum_{\mathfrak{q}} \left[\left(\frac{i}{2}[\boldsymbol{H}_0, \boldsymbol{S}_{\mathfrak{q}}] + \boldsymbol{H}_{\mathfrak{q}}\right), \boldsymbol{S}_{\mathfrak{q}}\right] + \cdots. \tag{144.12}$$

Der Operator (144.12) läßt sich einfach berechnen. Dazu beachtet man, daß die Fermi-Operatoren $\boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}}, \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}}^\dagger$ mit den Bose-Operatoren $\boldsymbol{a}_{\mathfrak{q}}$ vertauschbar sind und daß aus den Eigenschaften der Fermi-Operatoren die Gleichung

$$[\boldsymbol{\alpha}_k^\dagger \boldsymbol{\alpha}_l, \boldsymbol{\alpha}_m^\dagger \boldsymbol{\alpha}_n] = \delta_{lm} \boldsymbol{\alpha}_k^\dagger \boldsymbol{\alpha}_n - \delta_{kn} \boldsymbol{\alpha}_m^\dagger \boldsymbol{\alpha}_l \tag{144.13}$$

folgt. Unter Verwendung von (144.11) und (144.13) berechnen wir zunächst die Kommutatoren

$$\begin{aligned}
[\boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}}^\dagger \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}}, \boldsymbol{\gamma}_{\mathfrak{q}}] &= \Phi(\mathfrak{k}\mathfrak{q})\, \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}}^\dagger \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}} - \Phi(\mathfrak{k}+\mathfrak{q}, \mathfrak{q})\, \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}+\mathfrak{q}}^\dagger \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}};\\
[\boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}}^\dagger \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}}, \boldsymbol{\gamma}_{\mathfrak{q}}] &= \Phi(\mathfrak{k}\mathfrak{q})\, [\boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}}^\dagger \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}} - \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}}^\dagger \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}}];\\
[\boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}}^\dagger \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}}, \boldsymbol{\gamma}_{\mathfrak{q}}] &= \Phi(\mathfrak{k}-\mathfrak{q}, \mathfrak{q})\, \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}}^\dagger \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}-2\mathfrak{q}} - \Phi(\mathfrak{k}+\mathfrak{q}, \mathfrak{q})\, \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}+\mathfrak{q}}^\dagger \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}};\\
[\boldsymbol{a}_{\mathfrak{q}}^\dagger \boldsymbol{a}_{\mathfrak{q}}, \boldsymbol{a}_{\mathfrak{q}}] &= -\boldsymbol{a}_{\mathfrak{q}}.
\end{aligned}$$

Mit den gefundenen Beziehungen berechnen wir die in der Wechselwirkungsenergie linearen Terme in (144.12)

$$i[\boldsymbol{H}_0, \boldsymbol{S}_{\mathfrak{q}}] + \boldsymbol{H}_{\mathfrak{q}} = i\left\{\sum_{\mathfrak{k}} (\varepsilon_{\mathfrak{k}} - \varepsilon_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}} + \hbar\omega_{\mathfrak{q}})\, \Phi(\mathfrak{k}\mathfrak{q}) + D(\mathfrak{q})\right\} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{q}} \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}}^\dagger \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}} + \text{h.k.} \tag{144.14}$$

Die Funktionen $\Phi(\mathfrak{k}, \mathfrak{q})$ wählen wir so, daß alle Ausdrücke (144.14) verschwinden, d. h., wir setzen

$$\Phi(\mathfrak{k}, \mathfrak{q}) = -\frac{D(\mathfrak{q})}{\varepsilon_{\mathfrak{k}} - \varepsilon_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}} + \hbar\omega_{\mathfrak{q}}}. \tag{144.15}$$

Für den Ausdruck (144.15) finden wir

$$\frac{\mathrm{i}}{2}[\boldsymbol{H}_0, \boldsymbol{S}_\mathfrak{q}] + \boldsymbol{H}_\mathfrak{q} = \frac{\mathrm{i}}{2}\sum_\mathfrak{k} D(\mathfrak{q})\, \boldsymbol{a}_\mathfrak{q} \boldsymbol{\alpha}_\mathfrak{k}^\dagger \boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}} + \text{h. k.},$$

und folglich ist

$$\boldsymbol{H}_2 \equiv \mathrm{i}\sum_\mathfrak{q}\left[\left(\frac{\mathrm{i}}{2}[\boldsymbol{H}_0, \boldsymbol{S}_\mathfrak{q}] + \boldsymbol{H}_\mathfrak{q}\right), \quad \boldsymbol{S}_\mathfrak{q}\right] =$$

$$= -\frac{1}{2}\sum_{\mathfrak{q},\mathfrak{k}}\left\{D(\mathfrak{q})\left[\boldsymbol{a}_\mathfrak{q}\boldsymbol{\alpha}_\mathfrak{k}^\dagger\boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}}, \boldsymbol{\gamma}_\mathfrak{q}\boldsymbol{a}_\mathfrak{q}^\dagger\right] - D^*(\mathfrak{q})\left[\boldsymbol{a}_\mathfrak{q}\boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}}^\dagger\boldsymbol{\alpha}_\mathfrak{k}, \boldsymbol{\gamma}_\mathfrak{q}\boldsymbol{a}_\mathfrak{q}\right] + \text{h. k.}\right\}.$$

Den erhaltenen Ausdruck mitteln wir über den Vakuumzustand der Phononen und bekommen mit (144.15) und (144.11)

$$\langle 0_f|\boldsymbol{H}_2|0_f\rangle = -\sum_{\mathfrak{k},\mathfrak{q}}\frac{|D(\mathfrak{q})|^2\boldsymbol{\alpha}_\mathfrak{k}^\dagger\boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}}\boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}}^\dagger\boldsymbol{\alpha}_\mathfrak{k}}{\varepsilon_\mathfrak{k} - \varepsilon_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}} + \hbar\omega_\mathfrak{q}}. \tag{144.16}$$

Die ausgeführte Transformation hat nur dann einen Sinn, wenn die Funktionen (144.15) klein sind; denn anderenfalls würde die Reihe (144.9) nicht konvergieren. Wir können unsere Transformation also nur auf den Teil von $\boldsymbol{H}_\mathrm{w}$ anwenden, in dem keine $\mathfrak{q}$-Werte vorkommen, für die der Nenner in (144.15) in die Nähe von Null kommt. Den Teil von $\boldsymbol{H}_\mathrm{w}$ mit den entsprechenden $\mathfrak{q}$-Werten bezeichnen wir mit $\boldsymbol{H}_\mathrm{w}^{(q)}$. Der Hamilton-Operator für die Metallelektronen ist (bis zu quadratischen Gliedern im Wechselwirkungsparameter) im Vakuumzustand der Phononen (für niedrige Temperaturen)

$$\boldsymbol{H} = \sum_\mathfrak{k}\varepsilon_\mathfrak{k}\boldsymbol{\alpha}_\mathfrak{k}^\dagger\boldsymbol{\alpha}_\mathfrak{k} - \sum_{\mathfrak{k},\mathfrak{q}}^{(q)}\frac{|D(\mathfrak{q})|^2\boldsymbol{\alpha}_\mathfrak{k}^\dagger\boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}}\boldsymbol{\alpha}_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}}^\dagger\boldsymbol{\alpha}_\mathfrak{k}}{\varepsilon_\mathfrak{k} - \varepsilon_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}} + \hbar\omega_\mathfrak{q}} + \boldsymbol{H}_\mathrm{w}^{(q)}. \tag{144.17}$$

Den zweiten Summanden in (144.17) kann man als Wechselwirkungsenergie der Elektronen infolge eines virtuellen Phononenaustausches interpretieren. Jeder einzelne Summand der Summe entspricht dabei der Wechselwirkung zwischen Elektronen mit dem Quasiimpuls $\hbar\mathfrak{k}$ und $\hbar\mathfrak{k}' = \hbar(\mathfrak{k} - \mathfrak{q})$. Diese Wechselwirkung ist für $\varepsilon_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}} - \varepsilon_\mathfrak{k} < \hbar\omega_\mathfrak{q}$ eine Anziehung. Nach (126.16) ist $\varepsilon_\mathfrak{k} = \varepsilon_{-\mathfrak{k}}$. Für Elektronen mit entgegengesetzt gerichteten Impulsen, d. h. für $\mathfrak{k}' = \mathfrak{k} - \mathfrak{q} = -\mathfrak{k}$, ist der Nenner in den Summanden in (144.17) gleich $\hbar\omega_\mathfrak{q}$.

Nimmt man aus dem Operator (144.17) die Glieder mit $\mathfrak{k} - \mathfrak{q} = -\mathfrak{k}$ heraus, so erhält man den Operator

$$\boldsymbol{H} = \sum_\mathfrak{k}\varepsilon_\mathfrak{k}\boldsymbol{\alpha}_\mathfrak{k}^\dagger\boldsymbol{\alpha}_\mathfrak{k} - \sum_\mathfrak{k}\nu(\mathfrak{q})\,\boldsymbol{\alpha}_\mathfrak{k}^\dagger\boldsymbol{\alpha}_{-\mathfrak{k}}\boldsymbol{\alpha}_{-\mathfrak{k}}^\dagger\boldsymbol{\alpha}_\mathfrak{k} \tag{144.18}$$

mit

$$\nu(\mathfrak{q}) = \frac{|D(\mathfrak{q})|^2}{\hbar\omega_\mathfrak{q}} > 0, \quad \mathfrak{q} = 2\mathfrak{k} \neq 0.$$

Im Operator (144.18) gehen wir mit Hilfe der kanonischen Bogoljubow-Transformation

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{\alpha}_\mathfrak{k} &= u_\mathfrak{k}\boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}0} + v_\mathfrak{k}\boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}1}^\dagger,\\ \boldsymbol{\alpha}_{-\mathfrak{k}} &= u_\mathfrak{k}\boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}1} - v_\mathfrak{k}\boldsymbol{A}_{\mathfrak{k}0}^\dagger\end{aligned}\right\} \tag{144.19}$$

mit $u_{\mathfrak{k}}^2 + v_{\mathfrak{k}}^2 = 1$ zu neuen Fermi-Operatoren über. Dadurch führen wir unser Problem auf das schon in § 143 behandelte zurück. Wie in § 143 gezeigt worden ist, ergibt sich für genügend großes $\nu(\mathfrak{q})$ im Anregungsspektrum der Elektronen ein Energiespalt Δ. Diese Anregungszustände sind stabil und sind supraleitende Zustände. Um sie zu zerstören, muß die Energie aufgewendet werden, die bei Übergang der Elektronen in die stark korrelierten „Paar"-Zustände frei wird. Bei einem kleinen elektrischen Strom bedeutet eine beliebige Einteilchen-Streuung von Elektronen (Zerspaltung eines Paares) eine Vergrößerung (und keine Verkleinerung) der Energie des Elektronensystems, obwohl die Energie des Zustandes mit dem Strom größer als die Energie des Grundzustandes ist. Die Streuung ist so lange verboten, wie die zusätzliche Energie der Elektronen infolge des Stromes kleiner als der Energiespalt ist. p sei der mittlere Impuls in dem Zustand mit dem Strom. Bei der Ausbildung eines Stromes ist die Änderung der Elektronenenergie $\varepsilon(k)$ $= \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ betragsmäßig gleich $\left| p \frac{\partial \varepsilon(k)}{\hbar \partial k} \right| = \frac{p\hbar k}{m}$. Wegen $k \leqq k_0$ muß Supraleitung für

$$\frac{p\hbar k_0}{m} < \Delta$$

beobachtet werden.

Ein supraleitender Zustand entsteht nur in solchen Metallen, für die die Energie der Elektron-Phononen-Wechselwirkung genügend groß ist. Je größer andererseits die Elektron-Phononen-Wechselwirkung ist, desto größer ist der Widerstand des Metalls im Normalzustand, denn dabei ist die Streuwahrscheinlichkeit für Elektronen unter Emission und Absorption von Phononen groß. Dadurch wird die bekannte Tatsache qualitativ erklärt, daß die guten Leiter (Silber, Kupfer, Gold) nicht in den supraleitenden Zustand übergehen. Eine starke Elektron-Phononen-Wechselwirkung ruft im Normalzustand einen großen Widerstand hervor, ist aber in der Lage, einen supraleitenden Zustand ohne jeden Widerstand zu erzeugen.

In diesem Paragraphen haben wir den Hamilton-Operator (144.8) in zwei Etappen transformiert. Diese Transformation läßt das physikalische Bild der Erscheinung der Supraleitung besonders deutlich werden. Wegen der auftretenden Divergenzen darf man aber nur einen Teil der gesamten Wechselwirkung betrachten. Führt man die Transformation (144.19) zu den neuen Fermi-Operatoren und den neuen Bose-Operatoren

$$\boldsymbol{B}_{\mathfrak{q}} = \lambda_{\mathfrak{q}} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{q}} + \mu_{\mathfrak{q}} \boldsymbol{a}^{\dagger}_{-\mathfrak{q}}$$

mit $\lambda_{\mathfrak{q}}^2 - \mu_{\mathfrak{q}}^2 = 1$ direkt im Hamilton-Operator (144.8) aus, dann wird diese Schwierigkeit vermieden.

Die konsequente Theorie der Supraleitung der Metalle unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung ist von Bogoljubow [118] ausgearbeitet worden. Diese Theorie kann man in der Monographie [121] studieren.

§ 145. Quantisierung des Elektron-Positron-Feldes

In Kapitel VIII ist bereits bemerkt worden, daß man die Vorstellung von der Bewegung eines Teilchens in der relativistischen Theorie nur näherungsweise bis

zu Gliedern der Größenordnung $(v/c)^2$ aufrechterhalten kann. Bei der Bewegung von Teilchen in starken Feldern spielt die virtuelle und die reale Erzeugung von Teilchenpaaren eine wesentliche Rolle. Die Zahl der Teilchen in einem System bleibt bei hohen Energien nicht erhalten. Zur Beschreibung der wechselseitigen Teilchenumwandlungen muß man die Darstellung des Systems als Feld benutzen; die Quanten des Feldes sind die Teilchen. In diesem Falle werden Erzeugung und Vernichtung von Teilchenpaaren ganz natürlich erklärt. Gleichzeitig werden die Schwierigkeiten im Zusammenhang mit den Zuständen negativer Energie und mit deren Rolle in den verschiedenen physikalischen Erscheinungen beseitigt.

In diesem Paragraphen behandeln wir die Quantisierung des Elektron-Positron-Feldes, das von der Dirac-Gleichung beschrieben wird. Nach § 61 ist der „Einteilchen"-Hamilton-Operator der Dirac-Gleichung für ein freies Teilchen

$$\boldsymbol{H}_D = c\vec{\alpha}\mathfrak{p} + mc^2\beta$$

mit den Dirac-Matrizen β und $\vec{\alpha}$. Nach der allgemeinen Quantisierungsvorschrift für Systeme aus Fermi-Teilchen kann man den Hamilton-Operator des Elektron-Positron-Feldes in der Form

$$\boldsymbol{H}' = \int \boldsymbol{\Psi}^\dagger \boldsymbol{H}_D \boldsymbol{\Psi}\, d^3\mathfrak{r} \tag{145.1}$$

schreiben. Der Operator $\boldsymbol{\Psi}$ (einspaltige Matrix mit vier Komponenten) wirkt im Raum der Besetzungszahlen und genügt der Vertauschungsrelation

$$\{\boldsymbol{\Psi}(\mathfrak{r}'), \boldsymbol{\Psi}^\dagger(\mathfrak{r})\} = \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'). \tag{145.2}$$

Um zur Besetzungszahldarstellung zu gelangen, muß man die Operatoren $\boldsymbol{\Psi}$ nach den orthonormierten Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}_D$ entwickeln. Wir nehmen das Funktionensystem

$$\psi_{\mathfrak{k}\sigma\lambda} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}}\, \mathfrak{u}_{\mathfrak{k}\sigma\lambda} \exp\left\{i\left(\mathfrak{k}\mathfrak{r} - \lambda \frac{E_\mathfrak{k}}{\hbar} t\right)\right\},$$

diese Funktionen beschreiben Zustände mit dem bestimmten Impuls $\mathfrak{p} = \hbar\mathfrak{k}$ und gehorchen der Gleichung

$$\boldsymbol{H}_D \psi_{\mathfrak{k}\sigma\lambda} = \lambda E_\mathfrak{k} \psi_{\mathfrak{k}\sigma\lambda} \tag{145.3}$$

mit

$$\lambda = 1,\ -1; \quad E_\mathfrak{k} = c\sqrt{\hbar^2 k^2 + m^2 c^2}.$$

Wie in § 61 gezeigt worden ist, gibt es für ein bestimmtes $\mathfrak{k}$ vier Eigenfunktionen, die sich in den Projektionen des Spins auf die Bewegungsrichtung und in den Werten $\lambda = \pm 1$ unterscheiden; λ sind die Eigenwerte des Vorzeichenoperators (61.13). Die Lösungen zu $\lambda = 1$ werden wir als positive Lösungen bezeichnen und als $\psi_{\mathfrak{k}\sigma+}$ schreiben. Die Lösungen für $\lambda = -1$ sind die negativen Lösungen $\psi_{\mathfrak{k}\sigma-}$. Um ein diskretes $\mathfrak{k}$-Spektrum zu erhalten, stellen wir periodische Randbedingungen mit der Periode $L = \mathcal{V}^{1/3}$ in drei aufeinander senkrechten Richtungen. Die Orthogonalitäts- und Normierungsbedingungen lauten dann

$$\int \psi^\dagger_{\mathfrak{k}'\sigma'\lambda'} \psi_{\mathfrak{k}\sigma\lambda}\, d^3\mathfrak{r} = \delta_{\mathfrak{k}'\mathfrak{k}} \delta_{\sigma'\sigma} \delta_{\lambda'\lambda}. \tag{145.4}$$

Wir entwickeln nun den Feldoperator $\boldsymbol{\Psi}$ nach den Funktionen $\psi_{\mathfrak{k}\sigma\lambda}$

$$\boldsymbol{\Psi} = \sum_{\mathfrak{k},\sigma\lambda} \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}\sigma\lambda} \psi_{\mathfrak{k}\sigma\lambda}$$

und setzen diese Entwicklung in (145.2) ein. Auf diese Weise erkennen wir, daß die Operatoren $\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}\sigma\lambda}$ den üblichen Vertauschungsrelationen für Fermi-Operatoren genügen. Es ist zweckmäßig, mit Hilfe der kanonischen Transformation

$$\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}\sigma} = \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}\sigma+}, \quad \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}\sigma}^{\dagger} = \boldsymbol{a}_{-\mathfrak{k},-\sigma,-}$$

von den Operatoren $\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}\sigma\lambda}$ zu neuen Fermi-Operatoren überzugehen. Der Feldoperator wird

$$\boldsymbol{\Psi} = \sum_{\mathfrak{k},\sigma} \left(\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}\sigma}\psi_{\mathfrak{k}\sigma+} + \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}\sigma}^{\dagger}\psi_{-\mathfrak{k},-\sigma,-}\right); \tag{145.5}$$

und die Operatoren $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{b}$ erfüllen die Vertauschungsregeln

$$\left\{\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}'\sigma'}, \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}\sigma}^{\dagger}\right\} = \left\{\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}\sigma}, \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}'\sigma'}^{\dagger}\right\} = \delta_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}\delta_{\sigma\sigma'}. \tag{145.6}$$

Die Antikommutatoren der anderen Kombinationen von $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{b}$ sind Null. Der Operator $\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}\sigma}$ ist der Vernichtungsoperator für Teilchen im Zustand mit dem Impuls $\hbar\mathfrak{k}$, der Spinprojektion auf die Bewegungsrichtung $\hbar\sigma$ und $\lambda = 1$. $\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}\sigma}^{\dagger}$ ist der Vernichtungsoperator für Teilchen im Zustand $-\hbar\mathfrak{k}$, $-\hbar\sigma$ und $\lambda = -1$ oder der Erzeugungsoperator für Antiteilchen im Zustand $\hbar\mathfrak{k}$, $\hbar\sigma$, $\lambda = 1$. Gehören die Operatoren $\boldsymbol{a}$ zu den Elektronen, so gehören die Operatoren $\boldsymbol{b}$ zu den Positronen (oder umgekehrt).

Mit (145.5) gehen wir in (145.1) ein, benutzen die Vertauschungsregeln (145.6), die Gleichung (145.3) und die Bedingung für die Orthonormiertheit (145.4) und erhalten für den Hamilton-Operator in der Besetzungszahldarstellung

$$\boldsymbol{H}' = \sum_{\mathfrak{k},\sigma} E_{\mathfrak{k}}\left(\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}\sigma}^{\dagger}\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}\sigma} + \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}\sigma}^{\dagger}\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}\sigma}\right) + E_0, \tag{145.7}$$

wenn $E_0 = -\sum_{\mathfrak{k},\sigma} E_{\mathfrak{k}}$ die konstante Energie des Vakuums ist, von der an die Energie der angeregten Zustände gezählt werden soll. Die Wellenfunktion des Vakuumzustandes bezeichnen wir mit $|0\rangle$; sie wird durch die Gleichung

$$\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}\sigma}|0\rangle = \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}\sigma}|0\rangle = 0$$

definiert, d. h., es soll im Vakuumzustand weder Teilchen noch Antiteilchen geben.

Die Operatoren für den Gesamtdrehimpuls und für die elektrische Ladung des Feldes sind in der Besetzungszahldarstellung

$$\mathfrak{P} = \int \boldsymbol{\Psi}^{\dagger}\mathfrak{p}\boldsymbol{\Psi}\,\mathrm{d}^3\mathfrak{r} = \sum_{\mathfrak{k},\sigma} \hbar\mathfrak{k}\left(\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}\sigma}^{\dagger}\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}\sigma} + \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}\sigma}^{\dagger}\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}\sigma}\right), \tag{145.8}$$

$$\boldsymbol{Q}' = e\int \boldsymbol{\Psi}^{\dagger}\boldsymbol{\Psi}\,\mathrm{d}^3\mathfrak{r} = e\sum_{\mathfrak{k},\sigma}\left(\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}\sigma}^{\dagger}\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}\sigma} - \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}\sigma}^{\dagger}\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}\sigma}\right) + Q_0, \tag{145.9}$$

wobei Q_0 die Gesamtladung des Vakuumzustandes ist.

Aus (145.7) — (145.9) folgt, daß Gesamtenergie, -impuls und -ladung des Feldes die Summen der Energien, Impulse und Ladungen der einzelnen Anregungen — Teilchen — sind. Der Operator $\boldsymbol{n}_{\mathfrak{k}\sigma}^{e} = \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}\sigma}^{\dagger}\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}\sigma}$ hat die Eigenwerte 0 oder 1 und gehört zu den Teilchen mit der Ladung e (Elektronen); der Operator $\boldsymbol{n}_{\mathfrak{k}\sigma}^{-e} = \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}\sigma}^{\dagger}\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}\sigma}$ mit den Eigenwerten 0 und 1 entspricht den Antiteilchen mit der Ladung $-e$ (Positronen). Man kann also die Teilchen als die Quanten der Anregungszustände

auffassen. Der Grundzustand oder der Vakuumzustand wird als Zustand des Feldes ohne Teilchen definiert.

Die Ausdrücke (145.7) und (145.9) enthalten die unendlichen konstanten Summanden E_0 und Q_0 für die Vakuumwerte, die sich in den physikalischen Erscheinungen nicht äußern. Man kann aber die Operatoren für Energie und elektrische Ladung einfach so umdefinieren, daß die Vakuumwerte gleich Null sind. Tatsächlich sind

$$\boldsymbol{H} = \frac{1}{2}\int \left\{\boldsymbol{\Psi}^\dagger \boldsymbol{H}_D \boldsymbol{\Psi} - (\widetilde{\boldsymbol{H}_D \boldsymbol{\Psi}})\, \widetilde{\boldsymbol{\Psi}}^\dagger\right\} \mathrm{d}^3\mathfrak{r} = \sum_{\mathfrak{k},\sigma} E_\mathfrak{k}\left(\boldsymbol{a}^\dagger_{\mathfrak{k}\sigma}\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}\sigma} + \boldsymbol{b}^\dagger_{\mathfrak{k}\sigma}\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}\sigma}\right); \tag{145.7a}$$

$$\boldsymbol{Q} = \frac{e}{2}\int \left(\boldsymbol{\Psi}^\dagger\boldsymbol{\Psi} - \widetilde{\boldsymbol{\Psi}}\widetilde{\boldsymbol{\Psi}}^\dagger\right) \mathrm{d}^3\mathfrak{r} = e \sum_{\mathfrak{k},\sigma} \left(\boldsymbol{a}^\dagger_{\mathfrak{k}\sigma}\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}\sigma} - \boldsymbol{b}^\dagger_{\mathfrak{k}\sigma}\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}\sigma}\right) \tag{145.10}$$

mit

$$\widetilde{\boldsymbol{\Psi}}\widetilde{\boldsymbol{\Psi}}^\dagger = \sum_i \psi_i\psi_i^\dagger, \quad \boldsymbol{\Psi}^\dagger\boldsymbol{\Psi} = \sum_i \psi_i^\dagger\psi_i.$$

Der Operator für die elektrische Ladungsdichte in (145.10) kann mit Hilfe des Kommutators kurz als

$$\boldsymbol{\varrho} = \frac{e}{2}\left(\boldsymbol{\Psi}^\dagger\boldsymbol{\Psi} - \widetilde{\boldsymbol{\Psi}}\widetilde{\boldsymbol{\Psi}}^\dagger\right) = \frac{e}{2}\left[\boldsymbol{\Psi}^\dagger, \boldsymbol{\Psi}\right] \tag{145.11}$$

geschrieben werden. Damit die Kontinuitätsgleichung für die elektrische Ladung nicht verletzt wird, hat man neben dem Operator für die elektrische Ladungsdichte (145.11) auch den transformierten Operator (60.11b) für die elektrische Stromdichte zu betrachten:

$$\mathfrak{j} = \frac{ce}{2}\left[\boldsymbol{\Psi}^\dagger, \vec{\alpha}\boldsymbol{\Psi}\right].$$

In abgekürzter Schreibweise ist der Energieoperator des Feldes (145.7a)

$$\boldsymbol{H} = \int \left[\boldsymbol{\Psi}^\dagger, \boldsymbol{H}_D\boldsymbol{\Psi}\right] \mathrm{d}^3\mathfrak{r} = \sum_{\mathfrak{k},\sigma} E_\mathfrak{k}\left(\boldsymbol{a}^\dagger_{\mathfrak{k}\sigma}\boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}\sigma} + \boldsymbol{b}^\dagger_{\mathfrak{k}\sigma}\boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}\sigma}\right). \tag{145.12}$$

Der Operator für die elektrische Ladung kommutiert mit dem Operator $\boldsymbol{H}$, und die elektrische Ladung ist ein Integral der Bewegung.

§ 146. Grundzüge der Quantentheorie wechselwirkender Felder

In §§ 134, 139 und 145 haben wir freie Felder mit Bosonen und Fermionen als Feldquanten besprochen. Wir wollen uns jetzt Wechselwirkungen zwischen zwei solchen Feldern ansehen. Der Lagrange-Operator eines Systems aus zwei Feldern ist die Summe der Lagrange-Operatoren für die freien Felder und für die Wechselwirkung. Enthält die Wechselwirkungs-Lagrange-Dichte keine Zeitableitungen des Feldes, dann stimmt sie bis auf das Vorzeichen mit der Dichte des Hamilton-Operators überein:

$$\mathscr{H}_\mathrm{w} \equiv \boldsymbol{V}(x) = -\mathscr{L}_\mathrm{w}.$$

Die Gestalt dieses Operators für die Wechselwirkung zweier Felder wird durch die folgenden allgemeinen Forderungen beträchtlich beschränkt:

a) Der Wechselwirkungs-Hamilton-Operator muß gegenüber Drehungen und Translationen im vierdimensionalen Raum-Zeit-Kontinuum invariant sein. Die relativistische Invarianz ist ein Spezialfall dieser Invarianz. Für starke und elektromagnetische Wechselwirkungen muß der Hamilton-Operator gegenüber räumlichen Spiegelungen invariant sein, d. h., die Hamilton-Dichte muß ein wirklicher Skalar sein.

b) Der Hamilton-Operator muß hermitesch sein, damit die Energieeigenwerte reell sind.

c) Gelten in dem System Erhaltungssätze, zum Beispiel für die elektrische Ladung, die Baryonenzahl usw., dann muß der Lagrange-Operator für die Wechselwirkung zusätzliche Bedingungen erfüllen (s. zum Beispiel [27]).

Im einfachsten Falle wird der Operator $\boldsymbol{V}(x)$ aus Produkten der Operatoren der wechselwirkenden Felder aufgebaut; dabei gehen die Operatoren von Fermionenfeldern $\boldsymbol{\Psi}$ und $\overline{\boldsymbol{\Psi}}$ paarweise in den Hamilton-Operator ein. Im Wechselwirkungsbild wird die Zeitabhängigkeit des Operators $\boldsymbol{V}(x)$ durch den Hamilton-Operator der freien Felder beschrieben. Auf Grund dessen kann man $\boldsymbol{V}(x)$ durch die Operatoren der freien Felder ausdrücken.

Die Wechselwirkung eines Fermionenfeldes mit einem skalaren Feld $\varphi(x)$, einem pseudoskalaren Feld $\Pi(x)$ und einem Vektorfeld $A_\mu(x)$ stellt man gewöhnlich durch die Operatoren

$$\boldsymbol{V}(x) = \begin{cases} g\,\overline{\boldsymbol{\Psi}}(x)\,\boldsymbol{\Psi}(x)\,\boldsymbol{\varphi}(x), \\ g_1\overline{\boldsymbol{\Psi}}(x)\,\gamma_5\boldsymbol{\Psi}(x)\,\boldsymbol{\Pi}(x), \\ \dfrac{1}{c}\sum\limits_\mu \boldsymbol{A}_\mu(x)\,\boldsymbol{j}_\mu(x) \end{cases}$$

dar; $x = (\mathfrak{r}, \mathrm{i}ct)$ ist der Raum-Zeit-Punkt, in dem die Dichte des Wechselwirkungs-Hamilton-Operators definiert wird. g und g_1 charakterisieren die Intensität der Wechselwirkung; j_μ ist die μ-te Komponente des vierdimensionalen elektrischen Stromdichtevektors. Wie in § 145 erwähnt wurde, muß man die Definition

$$\boldsymbol{j}_\mu = \frac{\mathrm{i}}{2}\,ce[\overline{\boldsymbol{\Psi}}, \gamma_\mu\boldsymbol{\Psi}]$$

verwenden, um die in physikalischen Erscheinungen nicht auftretenden Vakuumwerte von Strom und Ladung zu beseitigen. Die Dichte des Hamilton-Operators für die Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes mit dem Elektron-Positron-Feld ist demnach

$$\boldsymbol{V}(x) = \frac{1}{2}\,\mathrm{i}e\sum_\mu \boldsymbol{A}_\mu[\overline{\boldsymbol{\Psi}}, \gamma_\mu\boldsymbol{\Psi}]. \tag{146.1}$$

Die oben angegebenen Operatoren beschreiben sogenannte *lokale Wechselwirkungen*, da sie Produkte von Feldoperatoren in einem Raum-Zeit-Punkt enthalten. Es ist vielfach versucht worden, nichtlokale Wechselwirkungen zu untersuchen. Ein Beispiel für eine nichtlokale Wechselwirkung ist

$$\frac{1}{c}\int\sum_\mu \boldsymbol{A}_\mu(y)\,\boldsymbol{j}_\mu(x)\;F(x, y)\;\mathrm{d}^4x\,\mathrm{d}^4y.$$

Der Formfaktor $F(x, y)$ hängt darin von den Raum-Zeit-Punkten x und y der beiden Felder ab. Die Entwicklung der Theorie nichtlokaler Wechselwirkungen stößt auf wesentliche Schwierigkeiten, die noch nicht überwunden sind (s. zum Beispiel [122]).

In diesem Paragraphen wird nur die Wechselwirkung (146.1) behandelt. Die Operatoren $\bar{\boldsymbol{\Psi}}$, $\boldsymbol{\Psi}$ und $\boldsymbol{A}_\mu$ in der lokalen Wechselwirkung (146.1) sind Linearkombinationen der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der entsprechenden Teilchen. Man kann sie in der Form

$$\bar{\boldsymbol{\Psi}} = \bar{\boldsymbol{\Psi}}_+ + \bar{\boldsymbol{\Psi}}_-, \quad \boldsymbol{\Psi} = \boldsymbol{\Psi}_+ + \boldsymbol{\Psi}_-, \quad \boldsymbol{A}_\mu = \boldsymbol{A}_{\mu+} + \boldsymbol{A}_{\mu-} \tag{146.2}$$

darstellen, wobei

$$\boldsymbol{\Psi}_+(x) = (2\pi)^{-3/2} \sum_\sigma \int \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}\sigma} \mathbf{u}_{\mathfrak{k}\sigma+} \mathrm{e}^{ikx} \mathrm{d}^3\mathfrak{k} \tag{146.2a}$$

die Gesamtheit aller Vernichtungsoperatoren der Elektronen,

$$\boldsymbol{\Psi}_-(x) = (2\pi)^{-3/2} \sum_\sigma \int \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}\sigma}^\dagger \mathbf{u}_{\mathfrak{k}\sigma-} \mathrm{e}^{-ikx} \mathrm{d}^3\mathfrak{k} \tag{146.2b}$$

die Gesamtheit aller Erzeugungsoperatoren der Positronen,

$$\bar{\boldsymbol{\Psi}}_-(x) = (2\pi)^{-3/2} \sum_\sigma \int \boldsymbol{a}_{\mathfrak{k}\sigma}^\dagger \bar{\mathbf{u}}_{\mathfrak{k}\sigma-} \mathrm{e}^{-ikx} \mathrm{d}^3\mathfrak{k} \tag{146.2c}$$

alle Erzeugungsoperatoren der Elektronen,

$$\bar{\boldsymbol{\Psi}}_+(x) = (2\pi)^{-3/2} \sum_\sigma \int \boldsymbol{b}_{\mathfrak{k}\sigma} \bar{\mathbf{u}}_{\mathfrak{k}\sigma+} \mathrm{e}^{ikx} \mathrm{d}^3\mathfrak{k} \tag{146.2d}$$

alle Vernichtungsoperatoren der Positronen,

$$\boldsymbol{A}_{\mu+}(x) = \sum_\lambda \int \left(\frac{\hbar}{4\pi^3\omega}\right)^{1/2} e_\mu^{(\lambda)}(\mathfrak{Q})\, \boldsymbol{A}_\mu \mathrm{e}^{iQx} \mathrm{d}^3\mathfrak{Q} \tag{146.2e}$$

die Vernichtungsoperatoren der Photonen und

$$\boldsymbol{A}_{\mu-}(x) = \sum_\lambda \int \left(\frac{\hbar}{4\pi^3\omega}\right)^{1/2} e_\mu^{(\lambda)}(\mathfrak{Q})\, \boldsymbol{A}_\mu^\dagger \mathrm{e}^{-iQx} \mathrm{d}^3\mathfrak{Q} \tag{146.2f}$$

die Erzeugungsoperatoren der Photonen sind.

In diesen Ausdrücken sind die folgenden Bezeichnungen verwendet worden:

$$kx \equiv \sum_\mu k_\mu x_\mu = \mathfrak{k}\mathfrak{r} - \frac{Et}{\hbar}, \quad Qx \equiv \mathfrak{Q}\mathfrak{r} - \omega t,$$

$$\mathrm{d}^3\mathfrak{k} = \mathrm{d}k_1 \mathrm{d}k_2 \mathrm{d}k_3, \quad \mathrm{d}^3\mathfrak{Q} = \mathrm{d}Q_1 \mathrm{d}Q_2 \mathrm{d}Q_3, \quad \omega = \frac{|\mathfrak{Q}|}{c}.$$

Durch die Wechselwirkung werden die freien Felder abgeändert. Gewöhnlich setzt man voraus, daß die Wechselwirkung ein Operator ist, den man „einschalten“ und „ausschalten“ kann. Dieses Ein- und Ausschalten ist kein realer Prozeß, da man die Wechselwirkung der Teilchen mit dem Vakuum niemals ausschalten kann, d. h. die Wechselwirkung mit allen möglichen Feldern anderer Teilchen im Zustand mit der Energie Null. In der heutigen Theorie erhält man die realen Teilchen aus fiktiven, „nackten“ Teilchen unter Berücksichtigung deren Wechselwirkung

mit dem Vakuum. Durch diese Wechselwirkungen werden die „nackten“ Teilchen „angezogen“, sie erhalten eine Hülle virtueller Teilchen und Paare. Die Notwendigkeit, die Vorstellung freier Felder für die nackten Teilchen einzuführen, ist einer der wesentlichsten Nachteile der heutigen Theorie wechselwirkender Felder. Bisher ist es nicht gelungen, eine Theorie aufzubauen, in der von Anfang an nur reale Teilchen vorkommen.[1])

Wir werden annehmen, daß die Wechselwirkung zwischen den freien Feldern vor unendlich langer Zeit langsam eingeschaltet wurde und nach unendlich langer Zeit langsam ausgeschaltet wird (*Adiabatenhypothese*). Beim adiabatischen Einschalten der Wechselwirkung werden aus den nackten Teilchen reale („angezogene“) Teilchen mit denselben Impulsen und Spins, beim adiabatischen Ausschalten der Wechselwirkung erfolgt der umgekehrte Prozeß. Die physikalischen Erscheinungen werden von der Wechselwirkung der realen Teilchen bestimmt, wenn sich diese annähern.

Der Anfangszustand der freien Felder zur Zeit $t = -\infty$ werde durch den Zustandsvektor $|m\rangle$ beschrieben, der Endzustand für $t = \infty$ durch den Zustandsvektor $|n\rangle$. Nach § 85 wird die Übergangswahrscheinlichkeit durch das Betragsquadrat des S-Matrixelements

$$\langle n|\boldsymbol{S}|m\rangle, \quad \text{wo} \quad \boldsymbol{S} = P \exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} \widetilde{\boldsymbol{W}}(t)\,\mathrm{d}t\right\}$$

gegeben ist. P ist der Dysonsche chronologische Operator; der Operator $\widetilde{\boldsymbol{W}}(t)$ ist im Wechselwirkungsbild zu nehmen. Dieser Operator ist das Integral der Dichte des Hamilton-Operators für die Wechselwirkung über den ganzen Raum

$$\widetilde{\boldsymbol{W}}(t) = \int \boldsymbol{V}(x)\,\mathrm{d}^3\mathfrak{r}.$$

Diesen Ausdruck setzen wir in $\boldsymbol{S}$ ein und stellen $\boldsymbol{S}$ gemäß § 85 als Reihe dar:

$$\boldsymbol{S} \equiv P \exp\left(-\frac{1}{c\hbar}\int \boldsymbol{V}(x)\,\mathrm{d}^4x\right) = 1 - \frac{1}{c\hbar}\int \boldsymbol{V}(x)\,\mathrm{d}^4x + \\ + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{c\hbar}\right)^2 \int \mathrm{d}^4x\,\mathrm{d}^4y\,\{P\,\boldsymbol{V}(x)\,\boldsymbol{V}(y)\} + \cdots. \tag{146.3}$$

Die Integration über $x = (\mathfrak{x} = \mathfrak{r}, \mathrm{i}x_0 = \mathrm{i}ct)$ und $y = (\mathfrak{y}, \mathrm{i}y_0)$ wird über das ganze vierdimensionale Volumen erstreckt.

Durch die Entwicklung (146.3) zerfallen die Matrixelemente in eine Summe von Matrixelementen der verschiedenen Ordnungen der Störungstheorie. Die Summanden mit einem Produkt aus n Operatoren werden wir als Matrixelemente n-ter Ordnung bezeichnen. Jedem Matrixelement n-ter Ordnung kann man einen gewissen Satz von Graphen — *Feynman-Diagrammen* — zuordnen.

Wir wollen die Matrixelemente der $\boldsymbol{S}$-Matrix in erster Ordnung betrachten. Mit (146.1) bekommen wir

$$\langle n|\boldsymbol{S}^{(1)}|m\rangle = \left\langle n\left| -\frac{\mathrm{i}e}{2\hbar c}\int \boldsymbol{A}_\mu[\overline{\boldsymbol{\Psi}}, \gamma_\mu \boldsymbol{\Psi}]\,\mathrm{d}^4x \right| m\right\rangle. \tag{146.4}$$

---

[1]) Das allgemeine Schema einer solchen Theorie ist inzwischen aufgestellt, s. [127] (Anm. d. dtsch. Red.).

In dem Produkt der Operatoren $\overline{\boldsymbol{\Psi}}$ und $\boldsymbol{\Psi}$ in (146.4) kommen die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der Elektronen und Positronen in verschiedenen Kombinationen vor. Anfangs- und Endzustand $|m\rangle$ und $|n\rangle$ seien in der Besetzungszahldarstellung gegeben, d. h., es werden die Zahlen der Teilchen mit bestimmtem Impuls und bestimmter Spinprojektion angegeben. Nach Voraussetzung sei im Anfangszustand ein Teilchen im Zustand $\mathfrak{k}$, σ vorhanden, im Endzustand ein Teilchen im Zustand $\mathfrak{k}'$, σ'. Das von Null verschiedene Matrixelement in (146.4) stammt von dem Summanden, in dem der Vernichtungsoperator für ein Teilchen im Zustand $\mathfrak{k}$, σ von links mit dem Erzeugungsoperator für ein Teilchen im Zustand $\mathfrak{k}'$, σ' multipliziert wird.

Ein Produkt von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren freier Teilchen, in dem alle Erzeugungsoperatoren links von den Vernichtungsoperatoren stehen, heißt *Normalprodukt.* Von Null verschiedene Matrixelemente für Übergänge zwischen Zuständen mit einer bestimmten Teilchenzahl kommen also nur von den Normalprodukten in (146.4).

Wir definieren den Operator N als Operator, der bei Anwendung auf ein Produkt von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren dieses Produkt in ein Normalprodukt überführt. Dieser Operator enthält eine Vorzeichenänderung bei der Vertauschung antikommutierender Feldoperatoren. Wie man leicht sieht, kann man den Operator $[\overline{\boldsymbol{\Psi}}, \gamma_\mu \boldsymbol{\Psi}]$ als Normalprodukt

$$\frac{1}{2}\,[\overline{\boldsymbol{\Psi}}, \gamma_\mu \boldsymbol{\Psi}] = N\big(\overline{\boldsymbol{\Psi}}(x)\, \gamma_\mu \boldsymbol{\Psi}(x)\big)$$

schreiben. Damit kann man das Matrixelement erster Ordnung in die Form

$$\langle n|\boldsymbol{S}^{(1)}|m\rangle = \sum_\mu \left\langle n \,\middle|\, -\frac{\mathrm{i}e}{\hbar c}\int \boldsymbol{A}_\mu(x)\, N\big(\overline{\boldsymbol{\Psi}}(x)\, \gamma_\mu \boldsymbol{\Psi}(x)\big)\, \mathrm{d}^4x \,\middle|\, m \right\rangle \tag{146.4a}$$

bringen. Der Operator $\boldsymbol{A}_\mu$ ist mit den Operatoren $\overline{\boldsymbol{\Psi}}$ und $\boldsymbol{\Psi}$ vertauschbar, daher ist sein Ort in (146.4a) willkürlich.

Die Operatoren in (146.4a) stellt man in den Feynman-Diagrammen durch ein- und auslaufende Linien am Raum-Zeit-Punkt x dar, zu dem sie gehören. Dem Operator $\boldsymbol{A}_\mu(x)$ ordnet man eine (ungerichtete) gestrichelte Linie zu. Zu den Operatoren $\boldsymbol{\Psi}_-$, $\overline{\boldsymbol{\Psi}}_-$, $\boldsymbol{\Psi}_+$, $\overline{\boldsymbol{\Psi}}_+$ gehören gemäß Tabelle 20 ausgezogene Linien, die im Punkte x beginnen oder enden.

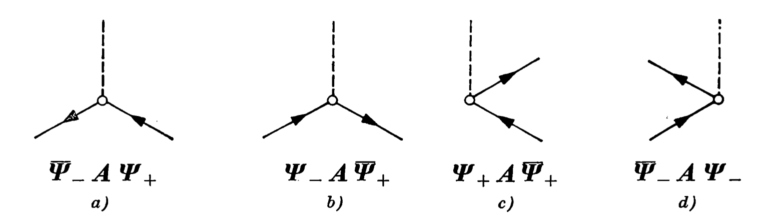
Tabelle 20

Graphische Darstellung der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Elektronen und Positronen

	Erzeugung	Vernichtung
Elektron	——◄——• x $\overline{\boldsymbol{\Psi}}_-(x)$	x •——◄—— $\boldsymbol{\Psi}_+(x)$
Positron	——►——• x $\boldsymbol{\Psi}_-(x)$	x •——►—— $\overline{\boldsymbol{\Psi}}_+(x)$

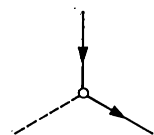
Gestrichelte Linien werden auch zur Bezeichnung des Vektorpotentials $\boldsymbol{A}_\mu(x)$ eines äußeren Feldes benutzt. In diesem Falle ist $\boldsymbol{A}_\mu(x)$ kein Operator, sondern eine Funktion des Ortes und der Zeit.

Mit den oben angegebenen Bezeichnungen kann man die Matrixelemente der $\boldsymbol{S}$-Matrix in erster Ordnung durch die vier Feynman-Diagramme



darstellen. Unter den Diagrammen sind schematisch die Operatoren für die betreffenden Prozesse angegeben. Diagramm *a)* entspricht der Streuung eines Elektrons entweder an einem äußeren Feld (dann ist $\boldsymbol{A}$ kein Operator) bei Absorption ($\boldsymbol{A} = \boldsymbol{A}_+$) oder bei Emission ($\boldsymbol{A} = \boldsymbol{A}_-$) eines Photons. Diagramm *b)* beschreibt die entsprechenden Prozesse für ein Positron. Diagramm *c)* bedeutet die Paarvernichtung in einem äußeren Feld oder unter Emission eines Photons. Durch das Diagramm *d)* wird die Paarerzeugung in einem äußeren Feld oder unter Absorption eines Photons symbolisiert.

Häufig ersetzt man alle vier oben angegebenen Diagramme durch das eine Schema



Die $\boldsymbol{S}$-Matrixelemente zweiter Ordnung enthalten Produkte von Operatoren an zwei Raum-Zeit-Punkten:

$$\left\langle n \left| \frac{1}{2\,(\hbar c)^2} \int P[\boldsymbol{V}(x)\ \boldsymbol{V}(y)]\, \mathrm{d}^4x\, \mathrm{d}^4y \right| m \right\rangle. \tag{146.5}$$

Wie oben bemerkt wurde, stammen von Null verschiedene Matrixelemente der $\boldsymbol{S}$-Matrix nur von Operatoren, die in einem Normalprodukt angeordnet sind. Um den Integranden von (146.5) in ein Normalprodukt zu bringen, verwenden wir den von Wick [123] eingeführten *chronologischen T-Operator*. Das Wicksche T-Produkt unterscheidet sich vom Dysonschen P-Produkt durch das Vorzeichen, wenn bei der chronologischen Ordnung der Operatoren eine ungerade Zahl von Vertauschungen der Fermi-Operatoren durchzuführen ist, zum Beispiel

$$T\,[\overline{\boldsymbol{\Psi}}(x)\,\boldsymbol{\Psi}(y)] = \begin{cases} \overline{\boldsymbol{\Psi}}(x)\,\boldsymbol{\Psi}(y) & \text{für} \quad x_0 > y_0, \\ -\boldsymbol{\Psi}(y)\,\overline{\boldsymbol{\Psi}}(x) & \text{für} \quad y_0 > x_0. \end{cases}$$

Da die Fermionenoperatoren zu einer Zeit in (146.5) paarweise eingehen, kann man das P-Produkt durch das T-Produkt ersetzen. Das Matrixelement zweiter Ordnung wird dann

$$\langle n \,|\, \boldsymbol{S}^{(2)} \,|\, m \rangle = \\ = \frac{1}{2!} \sum_{\mu,\nu} \left\langle n \,\middle|\, \left(-\frac{\mathrm{i}e}{\hbar c}\right)^2 \int T\,\{\boldsymbol{A}_\mu(x)\, N\,[\boldsymbol{\Psi}(x)\,\gamma_\mu\,\boldsymbol{\Psi}(x)]\,\boldsymbol{A}_\nu(y) \times \right. \\ \left. \times N\,[\boldsymbol{\Psi}(y)\,\gamma_\nu\,\boldsymbol{\Psi}(y)]\,\mathrm{d}^4x\,\mathrm{d}^4y \,\middle|\, m \right\rangle. \tag{146.6}$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise werden wir im folgenden das Maßsystem mit $\hbar = c = 1$ verwenden. In diesem System haben Energie, Impuls und Masse die Dimension einer reziproken Länge, die Zeit (x_0) hat die Dimension einer Länge.

Um in (146.6) das T-Produkt in ein N-Produkt umzuformen, muß man die Operatoren unter Verwendung der Vertauschungsregeln miteinander vertauschen. Dabei entstehen zusätzliche Summanden mit den Kommutatoren (bei der Vertauschung von Bose-Operatoren) oder den Antikommutatoren (bei der Vertauschung von Fermi-Operatoren). Mit Hilfe von (146.2) kann man zum Beispiel zeigen

$$T\,[\boldsymbol{\Psi}(x)\,\boldsymbol{\Psi}(y)] = N\,[\boldsymbol{\Psi}(x)\,\boldsymbol{\Psi}(y)] + \underline{\boldsymbol{\Psi}(x)\,\boldsymbol{\Psi}}(y), \tag{146.7}$$

wobei

$$\underline{\boldsymbol{\Psi}(x)\,\boldsymbol{\Psi}}(y) \equiv \begin{cases} \boldsymbol{\Psi}_+(x)\,\boldsymbol{\Psi}_-(y) & \text{für} \quad x_0 > y_0, \\ -\,\boldsymbol{\Psi}_-(x)\,\boldsymbol{\Psi}_+(y) & \text{für} \quad y_0 > x_0 \end{cases} \tag{146.8}$$

eine Zahl ist, die *Kontraktion der Operatoren.*

Da die Kontraktion von Operatoren eine Zahl ist, ist deren Wert gleich dem Mittelwert in allen Zuständen, insbesondere im Vakuumzustand. Der Mittelwert eines beliebigen N-Produktes im Vakuumzustand (keine Teilchen) ist Null. Man kann daher auf Grund von Gleichung (146.7) die Kontraktion von Operatoren durch die Beziehung

$$\underline{\boldsymbol{\Psi}(x)\,\boldsymbol{\Psi}}(y) = \langle 0|\,T\,[\boldsymbol{\Psi}(x)\,\boldsymbol{\Psi}(y)]|0\rangle \tag{146.9}$$

definieren. Genauso ist

$$T[\boldsymbol{A}_\mu(x)\,\boldsymbol{A}_\nu(y)] = N[\boldsymbol{A}_\mu(x)\,\boldsymbol{A}_\nu(y)] + \underline{\boldsymbol{A}_\mu(x)\,\boldsymbol{A}_\nu}(y),$$

mit

$$\underline{\boldsymbol{A}_\mu(x)\,\boldsymbol{A}_\nu}(y) = \langle 0|\,T\,[\boldsymbol{A}_\mu(x)\,\boldsymbol{A}_\nu(y)]|0\rangle. \tag{146.10}$$

Die Formeln (146.9) und (146.10) können zur Berechnung der expliziten Ausdrücke für die Kontraktionen verschiedener Operatoren verwendet werden. Die Kontraktion von Operatoren verschiedener Felder ist Null, zum Beispiel $\underline{\boldsymbol{\Psi}(x)\mathfrak{A}}(y) = 0$. Ferner gelten die Gleichungen

$$\underline{\boldsymbol{\Psi}(x)\,\boldsymbol{\Psi}}(y) = \underline{\boldsymbol{\Psi}(x)\,\boldsymbol{\Psi}}(y) = 0.$$

Die Kontraktion der Operatoren des elektromagnetischen Feldes ist nach (146.10) und (146.2) durch die Gleichung

$$\underline{\boldsymbol{A}_\mu(x)\,\boldsymbol{A}_\nu}(y) = \begin{cases} \langle 0|\boldsymbol{A}_{\mu+}(x)\,\boldsymbol{A}_{\nu-}(y)|0\rangle & \text{für} \quad x_0 > y_0; \\ \langle 0|\boldsymbol{A}_{\nu+}(y)\,\boldsymbol{A}_{\mu-}(x)|0\rangle & \text{für} \quad x_0 < y_0 \end{cases}$$

definiert. Auf der rechten Seite dieser Gleichung verwenden wir (134.39) und gehen von der Summe zum Integral über den $\mathfrak{Q}$-Raum über:

$$\underbrace{A_\mu(x)\, A_\nu(y)} = \frac{\delta_{\mu\nu}}{(2\pi)^2} \int \frac{1}{\omega} \exp\left\{ i[\mathfrak{Q}(\mathfrak{x}-\mathfrak{y}) - \omega|x_0 - y_0|] \right\} d^3\mathfrak{Q}.$$

Mit Hilfe der Integraldarstellung

$$\frac{i\pi}{\omega} e^{-i\omega|t|} = \lim_{\eta\to 0} \int \frac{e^{izt}}{\omega^2 - z^2 - i\eta} dz$$

finden wir für die Kontraktion der Photonenoperatoren in der Impulsdarstellung[1]) endgültig

$$\underbrace{A_\mu(x)\, A_\nu(y)} = \frac{4\pi}{(2\pi)^4 i} \delta_{\mu\nu} \int D(Q)\, e^{iQ(x-y)}\, d^4Q = -4\pi i\, \delta_{\mu\nu} D(x-y) \quad (146.11)$$

mit

$$Q^2 = \mathfrak{Q}^2 - \omega^2, \quad D(Q) = (Q^2 - i\eta)^{-1}. \quad (146.12)$$

Man kann sich leicht überzeugen, daß $D(x-y)$ die Greensche Funktion der Gleichung für die freien Photonen ist:

$$\sum_\mu \frac{\partial^2}{\partial x_\mu^2} D(x-y) = \delta(x-y).$$

Die kleine positive Größe η in (146.12) gibt an, wie der Pol des Integranden umgangen werden soll. Diese Vorschrift sichert die Kausalität, da die so definierte Greensche Funktion der Ausbreitung von Wellen mit wachsender Phase in allen zeitartigen Intervallen entspricht. Die Angabe, wie der Pol zu umgehen ist, ist eine zusätzliche Definition der Kontraktion in einem kleinen Bereich um den Punkt $x = y$.

Die Kontraktion der Operatoren des Fermionenfeldes ist

$$\underbrace{\boldsymbol{\Psi}(x)\, \overline{\boldsymbol{\Psi}}(y)} = \langle 0|\, T\, [\boldsymbol{\Psi}(x)\, \overline{\boldsymbol{\Psi}}(y)]\, |0\rangle = \begin{cases} \langle 0|\boldsymbol{\Psi}_+(x)\, \overline{\boldsymbol{\Psi}}_-(y)|0\rangle & \text{für } x_0 > y_0; \\ \langle 0|\overline{\boldsymbol{\Psi}}_+(y)\, \boldsymbol{\Psi}_-(x)|0\rangle & \text{für } x_0 < y_0. \end{cases} \quad (146.13)$$

Gemäß (146.13) kann man sagen, daß die Kontraktion zwei Prozesse darstellt: *a)* Bei dem Prozeß entsprechend der ersten Zeile wird zur Zeit y_0 im Punkte y ein Elektron erzeugt, das dann zur Zeit x_0 im Punkte x verschwindet; *b)* die untere Zeile bedeutet einen Prozeß, bei dem zur Zeit x_0 im Punkte x ein Positron erzeugt wird und anschließend im Punkte y zur Zeit y_0 verschwindet. Die Kontraktion stellt also die Bewegung virtueller Teilchen von y nach x und virtueller Antiteilchen von x nach y dar. Wie später noch gezeigt wird, ist für diese Teilchen der Zusammenhang zwischen Energie und Impuls $\left(E = c\sqrt{\mathfrak{p}^2 + M^2c^2}\right)$, wie er für alle realen Teilchen beobachtet wird, verletzt. Aus diesem Grunde bezeichnet man

---

[1]) Um den Faktor 4π zu vermeiden, benutzt man manchmal die Potentiale $A'_\mu = (4\pi)^{-1/2} A_\mu$; d. h., man verwendet die Heavyside-Einheiten, in denen die Elektronenladung $e' = \sqrt{4\pi}\, e$ ist.

diese Teilchen als virtuell. Die virtuellen Teilchen sind mathematische Gebilde, die in Zwischenrechnungen benutzt werden. Die Fortpflanzung virtueller Teilchen und Antiteilchen gehorcht dem Kausalitätsprinzip — erst Erzeugung, dann Vernichtung.

Die Kontraktion (146.13) kann durch die Greensche Funktion der Dirac-Gleichung ausgedrückt werden, die die Gleichung

$$\left(\sum_\mu \gamma_\mu \boldsymbol{p}_\mu - \mathrm{i}m\right) G(x-y) = \delta(x-y) \tag{146.14}$$

erfüllt. Tatsächlich ist

$$\underbrace{\boldsymbol{\Psi}_\alpha(x)\, \overline{\boldsymbol{\Psi}}_\beta}(y) = -\underbrace{\overline{\boldsymbol{\Psi}}_\beta(y)\, \boldsymbol{\Psi}_\alpha}(x) = \mathrm{i}\,\delta_{\alpha\beta}\, G(x-y) \tag{146.15}$$

oder unter Beachtung von (146.13)

$$G(x-y) = -\mathrm{i}\langle 0|\, T\boldsymbol{\Psi}_\alpha(x)\, \overline{\boldsymbol{\Psi}}_\alpha(y)\, |0\rangle . \tag{146.15a}$$

Die explizite Gestalt der Greenschen Funktion eines Fermionenfeldes ergibt sich direkt aus (146.14):

$$G(x-y) = (2\pi)^{-4} \int g\,(p)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}p(x-y)}\, \mathrm{d}^4 p \tag{146.16}$$

mit

$$p^2 = \mathfrak{p}^2 - E^2, \quad g(p) = \frac{\sum\limits_\mu \gamma_\mu \boldsymbol{p}_\mu + \mathrm{i}m}{p^2 + m^2 - \mathrm{i}\eta} . \tag{146.16a}$$

Die kleine positive Größe η in (146.16a) gibt wieder an, wie der Pol zu umgehen ist. Nach der Berechnung des Integrals hat man $\eta \to 0$ streben zu lassen.

Durch die Verwendung der Kontraktionen wird die Berechnung von Matrixelementen wesentlich verkürzt; denn in diesem Falle enthalten die Matrixelemente nur die Operatoren der realen Teilchen. Alle virtuellen Teilchen und Antiteilchen werden durch Kontraktionen beschrieben, d. h. durch einfache Funktionen der Raum-Zeit-Koordinaten.

Wie von Wick [123] gezeigt worden ist, kann man das Matrixelement (146.6) als Summe von Matrixelementen verschiedener N-Produkte mit einer gewissen Anzahl von Faltungen darstellen. Zu jedem N-Produkt gehört ein Feynman-Diagramm mit den beiden Eckpunkten x und y.

Die Kontraktion (146.11) der Operatoren des elektromagnetischen Feldes ist in den Argumenten x und y symmetrisch. Sie wird in den Diagrammen durch eine gestrichelte, ungerichtete Linie dargestellt und verbindet die beiden Eckpunkte x und y. Die Kontraktion der Fermionenoperatoren (146.15) ist in den Eckpunkten x und y antisymmetrisch. Sie wird durch eine ausgezogene Linie zwischen den Punkten x und y dargestellt. Die Richtung der Linie wird durch einen Pfeil angegeben, dem die Bewegungsrichtung der virtuellen Teilchen zu entnehmen ist. Die virtuellen Antiteilchen bewegen sich der Pfeilrichtung entgegen.

Unten sind alle möglichen Feynman-Diagramme für die Prozesse zweiter Ordnung angegeben. Unter den Diagrammen sind schematisch die Operatoren und die

Kontraktionen in den entsprechenden Matrixelementen vermerkt.

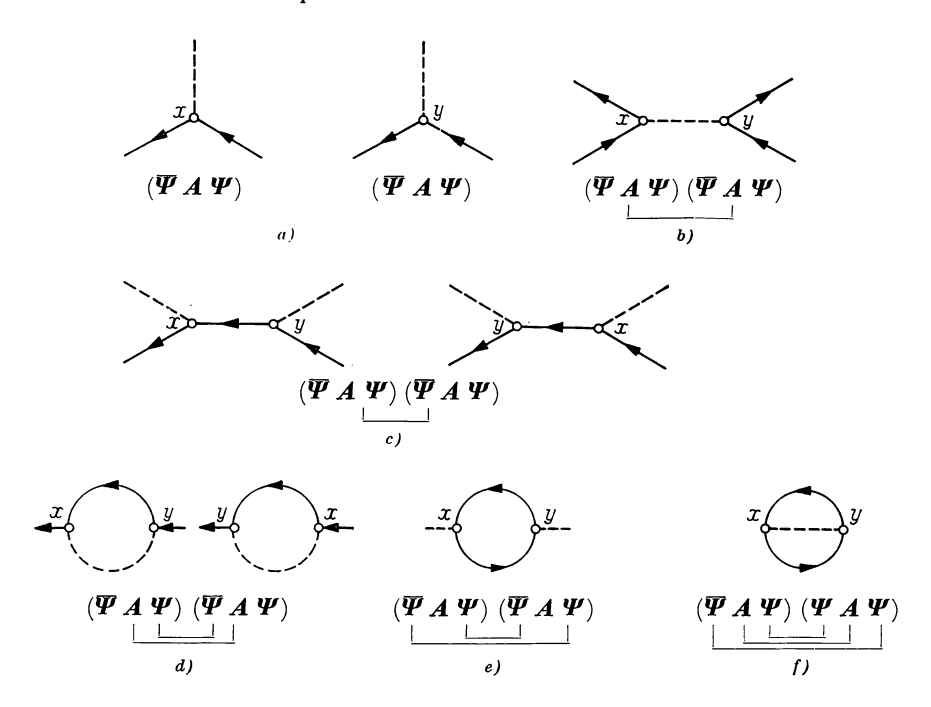


Diagramme vom Typ *a)* entsprechen Erscheinungen, bei denen gleichzeitig und unabhängig voneinander zwei der vier möglichen, oben behandelten Prozesse erster Ordnung ablaufen. Zu Diagrammen vom Typ *b)* gehören Matrixelemente zweiter Ordnung mit einer Kontraktion von Photonenoperatoren an den Punkten x und y. Diese Faltung wird durch die gestrichelte Linie dargestellt. Sie entspricht der Emission und Absorption virtueller Photonen bei der Wechselwirkung von Elektronen mit Elektronen, Positronen mit Positronen und Elektronen mit Positronen. Diagramme vom Typ *c)* enthalten eine Kontraktion von Fermionenoperatoren. Diese entspricht virtuellen Elektronen und Positronen, die bei der Streuung von Photonen an Elektronen (Compton-Effekt) oder Positronen emittiert und absorbiert werden. Ferner enthalten diese Diagramme die Emission oder Absorption zweier Photonen. In Diagrammen vom Typ *d)* ist eine Kontraktion von Photonenoperatoren und eine Kontraktion von Fermionenoperatoren enthalten. Diese Diagramme beschreiben die Wechselwirkung von Elektronen mit dem Vakuum und werden als Selbstenergiediagramme der Elektronen bezeichnet. In Diagrammen vom Typ *e)* stehen zwei Kontraktionen von Fermionenoperatoren. Diese Diagramme stellen die Wechselwirkung der Photonen mit den virtuellen Teilchenpaaren dar und heißen Selbstenergiediagramme des Photons. Diagramme vom Typ *f)* enthalten drei Kontraktionen. Sie gehören zu den Fällen, daß im Anfangs- und im Endzustand keine Teilchen vorhanden sind. Diese Diagramme beschreiben die Vakuumfluktuationen. Die Matrixelemente für die Diagramme *d)*, *e)* und *f)* enthalten divergente Integrale (s. [26, 27]).

Sind die Teilchen in Anfangs- und Endzuständen freie Teilchen, dann berechnet man die Matrixelemente zweckmäßig in der Impulsdarstellung; denn die Feldoperatoren und die Kontraktionen der Operatoren haben in dieser Darstellung ein einfaches Aussehen.

Nach (146.2) und (146.2a) ist das Matrixelement des Operators $\boldsymbol{\Psi}(x)$ für die Absorption eines Elektrons mit dem Impuls $\mathfrak{k}$ (wir erinnern an $\hbar = c = 1$) und der Polarisation σ

$$\langle 0^{\mathrm{el}}_{\mathfrak{k}\sigma} | \boldsymbol{\Psi}(x) | 1^{\mathrm{el}}_{\mathfrak{k}\sigma} \rangle = (2\pi)^{-3/2}\, \mathbf{u}_{\mathfrak{k}\sigma+} \mathrm{e}^{ikx}.$$

Unter Verwendung von (146.2b) — (146.2d) erhalten wir die Matrixelemente für die Emission eines Positrons, die Emission eines Elektrons und die Absorption eines Positrons mit demselben Impuls und derselben Polarisation:

$$\langle 1^{\mathrm{Pos}}_{\mathfrak{k}\sigma} | \boldsymbol{\Psi}(x) | 0^{\mathrm{Pos}}_{\mathfrak{k}\sigma} \rangle = (2\pi)^{-3/2}\, \mathbf{u}_{\mathfrak{k}\sigma-} \mathrm{e}^{-ikx},$$
$$\langle 1^{\mathrm{el}}_{\mathfrak{k}\sigma} | \overline{\boldsymbol{\Psi}}(x) | 0^{\mathrm{el}}_{\mathfrak{k}\sigma} \rangle = (2\pi)^{-3/2}\, \overline{\mathbf{u}}_{\mathfrak{k}\sigma-} \mathrm{e}^{-ikx},$$
$$\langle 0^{\mathrm{Pos}}_{\mathfrak{k}\sigma} | \overline{\boldsymbol{\Psi}}(x) | 1^{\mathrm{Pos}}_{\mathfrak{k}\sigma} \rangle = (2\pi)^{-3/2}\, \overline{\mathbf{u}}_{\mathfrak{k}\sigma+} \mathrm{e}^{-ikx}.$$

Die Matrixelemente des Operators $\mathfrak{A}_\mu(x)$ für die Absorption und die Emission eines Photons mit dem Impuls Q und der Polarisation λ sind

$$\langle 0^{\mathrm{Ph}}_{\mathfrak{Q}\lambda} | \boldsymbol{A}_\mu(x) | 1^{\mathrm{Ph}}_{\mathfrak{Q}\lambda} \rangle = (4\pi^2\omega)^{-1/2}\, e^{(\lambda)}_\mu(\mathfrak{Q})\, \mathrm{e}^{iQx},$$
$$\langle 1^{\mathrm{Ph}}_{\mathfrak{Q}\lambda} | \boldsymbol{A}_\mu(x) | 0^{\mathrm{Ph}}_{\mathfrak{Q}\lambda} \rangle = (4\pi^2\omega)^{-1/2}\, e^{(\lambda)}_\mu(\mathfrak{Q})\, \mathrm{e}^{-iQx}.$$

Die Matrixelemente der Operatoren $\boldsymbol{\Psi}, \overline{\boldsymbol{\Psi}}$ und $\mathfrak{A}$ werden somit auf die Amplituden der freien Teilchen zurückgeführt, die in den entsprechenden Prozessen erzeugt und absorbiert werden.

An Hand der oben angegebenen Ausdrücke kann man sehen, daß die Matrixelemente (146.6) für die verschiedenen Feynman-Diagramme zweiter Ordnung Integrale über die Viererpunkte x und y und Integrale über die vierdimensionalen Veränderlichen Q und p in der Fourier-Transformation der entsprechenden Kontraktionen sind (s. (146.11) und (146.16a)). Die äußeren Linien der Feynman-Diagramme stellen in der Impulsdarstellung die Viererimpulse der realen, an dem Prozeß beteiligten Teilchen dar. Dabei sind

$$p^2 \equiv \mathfrak{p}^2 - p_0^2 = -m^2, \quad Q^2 \equiv \mathfrak{Q}^2 - Q_0^2 = 0.$$

Die Fourier-Transformierten der Kontraktionen (146.11) und (146.14a) hängen nur von der Differenz von x und y ab. Die zugehörigen Integrationsvariablen Q und p gehen daher in den Punkten x und y mit verschiedenen Vorzeichen ein. Man kann daher diese vierdimensionalen Integrationsvariablen als Viererimpulse von virtuellen „Teilchen“ interpretieren, die an einem Ende der inneren Linie der Kontraktion emittiert und am anderen Ende absorbiert werden. Da die Integration über d^4Q und d^4p über alle vier Komponenten der Vektoren Q und p unabhängig erfolgt, gibt es zwischen den zeitlichen und den räumlichen Komponenten der Viererimpulse der virtuellen Teilchen keinen Zusammenhang.

Wir sammeln die Faktoren mit den Veränderlichen x und y und erhalten $\exp\{ix\sum p_i\}\exp\{iy\sum q_i\}$, wenn p_i die Viererimpulse der freien und der virtuellen Teilchen zu den in x ein- und auslaufenden Linien sind; die q_i sind die entsprechenden Größen für den Punkt y. Wir integrieren nun über x und y und bekommen das

Produkt zweier vierdimensionaler δ-Funktionen: $\delta(\sum p_i)$ und $\delta(\sum q_i)$. Diese δ-Funktionen enthalten den Energie- und Impulssatz für jeden Wechselwirkungsakt[1]). Eine Folge davon ist der Energie- und Impulssatz für alle realen, an dem betrachteten Prozeß beteiligten Teilchen.

Die explizite Berechnung der Matrixelemente und der Wahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Prozesse in zweiter Ordnung der Störungstheorie und in höheren Ordnungen findet der Leser in den Lehrbüchern der Quantenelektrodynamik [26, 27].

[1]) In der alten Störungstheorie (s. § 82) bleibt die Energie in den Zwischenzuständen nicht erhalten, wohl aber Impuls und Masse der Teilchen. In der Feynmanschen Störungstheorie, die die Kontraktionen von Operatoren benutzt, bleiben Energie und Impuls in allen Zwischenzuständen erhalten, aber für die virtuellen Teilchen in den Zwischenzuständen gilt nicht der Zusammenhang zwischen Raum- und Zeitkomponenten der vierdimensionalen Impulse: $p^2 \neq -m^2$. Man kann daher sagen, daß in den Zwischenzuständen die Masse der Teilchen nicht erhalten wird.

MATHEMATISCHE ANHÄNGE

A. Einige Eigenschaften der singulären Diracschen δ-Funktion

Die Diracsche δ-Funktion einer Veränderlichen wird gewöhnlich mit $\delta(x)$ bezeichnet. Diese Funktion ist eine singuläre Funktion der Veränderlichen x, sie ist überall gleich Null, außer im Punkte $x = 0$. Im Punkte $x = 0$ ist sie so stark unendlich, daß das Integral über diese Funktion über ein Intervall, das den Punkt $x = 0$ enthält, gleich 1 ist:

$$\int \delta(x)\, \mathrm{d}x = 1. \tag{A.1}$$

Die wichtigste Eigenschaft der δ-Funktion wird durch die Gleichung

$$\int_a^b F(x)\, \delta(x)\, \mathrm{d}x = F(0) \tag{A.2}$$

für eine beliebige stetige Funktion $F(x)$ dargestellt, wenn das Intervall (a, b) den Punkt $x = 0$ enthält. Wird also das Produkt von $\delta(x)$ mit einer beliebigen stetigen Funktion über x integriert, so ist einfach das Argument der Funktion gleich Null zu setzen. Durch Verschiebung des Koordinatenursprungs wird aus der Gleichung (A.2)

$$\int F(x)\, \delta(x - a)\, \mathrm{d}x = F(a). \tag{A.3}$$

Die Formel (A.3) gilt für jede beliebige stetige Funktion unabhängig davon, ob diese ein Skalar, ein Vektor, ein Tensor usw. ist.

Die δ-Funktion ist keine Funktion im üblichen Sinne der Mathematik. Wie auch andere singuläre oder uneigentliche Funktionen in der heutigen theoretischen Physik wird die δ-Funktion nicht durch die Vorgabe ihrer Werte für alle Werte des Arguments gegeben, sondern durch die Integrationsvorschrift für die Produkte mit stetigen Funktionen[1]). Manchmal ist es nützlich, eine der expliziten Darstellungen der δ-Funktion als Grenzwert einer Folge analytischer Funktionen zu benutzen. Eine solche Darstellung ist

$$\delta(x) = \lim_{L \to \infty} \frac{\sin(xL)}{\pi x}. \tag{A.4}$$

Für $x = 0$ ist die Funktion $\sin(xL)/\pi x$ gleich L/π. Mit zunehmendem Betrag von x oszilliert sie mit der Periode $2\pi/L$. Das Integral über diese Funktion über das Intervall $-\infty < x < \infty$ ist unabhängig von L gleich 1. Der Grenzwert $\lim \frac{\sin(xL)}{\pi x}$ für $L \to \infty$ hat also alle Eigenschaften der δ-Funktion.

[1]) Die mathematische Begründung dafür, daß man verallgemeinerte Funktionen von der Art der δ-Funktionen verwenden darf, stammt von Sobolew ([124], s. a. [125]).

Mit Hilfe von (A.4) kann man die Gleichung

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx}\, dk = \delta(x) \tag{A.5}$$

beweisen, die in diesem Buch häufig benutzt worden ist. Tatsächlich ist

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx}\, dk = \lim_{L\to\infty}\frac{1}{2\pi}\int_{-L}^{L} e^{ikx}\, dk = \lim_{L\to\infty}\frac{\sin(xL)}{\pi x} = \delta(x).$$

Wir trennen in (A.5) Real- und Imaginärteil und finden

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\cos(kx)\, dk = \delta(x), \qquad \int_{-\infty}^{\infty}\sin(kx)\, dk = 0.$$

Bei einigen Anwendungen verwendet man besser andere Darstellungen der δ-Funktion, zum Beispiel

$$\delta(x) = \lim_{\alpha\to 0}\frac{1}{\pi}\frac{\alpha}{\alpha^2+x^2}. \tag{A.6}$$

Bei Einsetzen einer beliebigen Darstellung der δ-Funktion, zum Beispiel von (A.4) oder (A.6), in eine Operatorgleichung muß man den Grenzwert vor das Integral ziehen. Häufig verwendet man Darstellungen der δ-Funktion durch verschiedene vollständige orthonormierte Funktionensysteme. Für Funktionen $\psi_n(x)$ mit einem diskreten Spektrum ist

$$\delta(x-x') = \sum_{n=1}^{\infty}\psi_n^*(x)\,\psi_n(x'). \tag{A.7}$$

Für Funktionen $\psi_F(x)$ mit einem kontinuierlichen Spektrum haben wir

$$\delta(x-x') = \int \psi_F^*(x)\,\psi_F(x')\, dF. \tag{A.8}$$

Wir wollen jetzt einige Gleichungen angeben, denen die δ-Funktion genügt. Der Sinn dieser Gleichungen liegt darin, daß die beiden Seiten dasselbe Ergebnis liefern, wenn man sie als Faktoren im Integranden benutzt:

$$\delta(-x) = \delta(x), \tag{A.9}$$

$$x\delta(x) = 0, \tag{A.10}$$

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x), \tag{A.11}$$

$$f(x)\,\delta(x-a) = f(a)\,\delta(x-a), \tag{A.12}$$

$$\int \delta(a-x)\,\delta(x-b)\, dx = \delta(a-b), \tag{A.13}$$

$$\delta(x^2-a^2) = \frac{\delta(x-a)+\delta(x+a)}{2|a|}, \tag{A.14}$$

$$\delta[\varphi(x)] = \sum_i \frac{\delta(x-x_i)}{\left|\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=x_i}\right|}, \tag{A.15}$$

x_i sind dabei die einfachen Wurzeln der Gleichung $\varphi(x) = 0$.

Man kann auch die Ableitung der δ-Funktion nach x definieren; wir werden diese mit $\delta'(x)$ bezeichnen. Eine Darstellung für $\delta'(x)$ ist

$$\delta'(x) = \frac{1}{\pi} \lim_{L\to\infty} \left(\frac{L \cos(Lx)}{x} - \frac{\sin(Lx)}{x^2} \right).$$

Die Integrale mit $\delta'(x)$ werden durch partielle Integration unter Beachtung von $\delta(x) = 0$ für $x \neq 0$ berechnet. Es ist

$$\int \delta'(x)\, F(x)\, \mathrm{d}x = -F'(0).$$

Die Ableitung der δ-Funktion erfüllt die Beziehung

$$x\,\delta'(x) = -\delta(x). \tag{A.16}$$

Die Funktion $\delta(x)$ ist eine gerade Funktion von x, daher ist die Ableitung $\delta'(x)$ eine ungerade Funktion. Weil die δ-Funktion eine gerade Funktion ist, gilt die Gleichung

$$\int_0^a \delta(x)\, \mathrm{d}x = \begin{cases} 1/2 & \text{für} \quad a > 0; \\ -1/2 & \text{für} \quad a < 0. \end{cases}$$

Die dreidimensionale δ-Funktion $\delta(\mathfrak{r})$ wird durch die Gleichung

$$\delta(\mathfrak{r}) = \delta(x)\, \delta(y)\, \delta(z) = (2\pi)^{-3} \int e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\, d^3\mathfrak{k}$$

definiert, dabei wird über alle Werte von k_x, k_y und k_z integriert. Die Funktion $\delta(\mathfrak{r})$ hat die Eigenschaft

$$\int \delta(\mathfrak{r})\, F(\mathfrak{r})\, d^3\mathfrak{r} = F(0), \tag{A.17}$$

wenn der Integrationsbereich den Punkt $\mathfrak{r} = 0$ enthält. Wir geben noch die nützlichen Beziehungen

$$\delta(\mathfrak{r}) = \frac{\delta(r)}{2\pi r^2}, \quad \delta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}) = \frac{2}{r^2}\, \delta(\mathfrak{n}' - \mathfrak{n})\, \delta(r' - r)$$

an, in denen $\mathfrak{n}'$ und $\mathfrak{n}$ die Einheitsvektoren in Richtung von $\mathfrak{r}'$ und $\mathfrak{r}$ sind; über r wird von $r = 0$ an integriert.

Manchmal tritt im Integranden die singuläre Funktion

$$\zeta(x) \equiv \lim_{t\to\infty} \frac{1 - \exp(-\mathrm{i}xt)}{\mathrm{i}x} \tag{A.18}$$

auf. Diese Integrale werden mit Hilfe von

$$\zeta(x) = \pi\, \delta(x) + \mathrm{i}\mathcal{P} \frac{1}{x} \tag{A.19}$$

leicht ausgerechnet. Das Symbol $\mathcal{P}$ bedeutet, daß das Integral im Sinne des Hauptwertes zu berechnen ist. Dieselbe Eigenschaft hat auch die singuläre Funktion

$$\lim_{\varepsilon\to 0} (x - \mathrm{i}\varepsilon)^{-1} = \mathrm{i}\pi\, \delta(x) + \mathcal{P} \frac{1}{x}.$$

Neben der δ-Funktion verwendet man häufig noch andere uneigentliche Funktionen, zum Beispiel

$$\delta_+(x) = \delta_-^*(x) = \frac{1}{2\pi \mathrm{i}} \lim_{\alpha\to 0} (x - \mathrm{i}\alpha)^{-1}. \tag{A.20}$$

Mit (A.20) und (A.6) erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \delta_+(x) + \delta_-(x) &= \lim_{\alpha \to 0} \frac{1}{\pi} \frac{\alpha}{x^2+\alpha^2} = \delta(x), \\ \delta_+(x) - \delta_-(x) &= \lim_{\alpha \to 0} \frac{1}{\pi \mathrm{i}} \frac{x}{x^2+\alpha^2}. \end{aligned}\right\} \tag{A.21}$$

Die δ-Funktion $\delta(z)$ hat als Funktion einer komplexen Veränderlichen zwei Pole erster Ordnung in den Punkten $i\alpha$ und $-i\alpha$ mit den Residuen $\frac{1}{2\pi \mathrm{i}}$ und $-\frac{1}{2\pi \mathrm{i}}$. Bei der Integration von Ausdrücken mit $\delta(z)$ muß der Integrationsweg zwischen diesen Polen verlaufen. Die Beziehungen (A.20) und (A.21) gelten auch für komplexe Werte von x. Dabei ist

$$\delta_-(z) = \delta_+(-z) = \delta_+^*(z) = (\delta_+(z^*))^*.$$

Die Funktionen $\delta_+(z)$ und $\delta_-(z)$ kann man in der Form

$$\delta_+(z) = \frac{1}{2\pi \mathrm{i} z}, \quad \delta_-(z) = -\frac{1}{2\pi \mathrm{i} z}$$

schreiben, wenn man den Integrationsweg entsprechend oberhalb und unterhalb des Punktes $z = 0$ wählt.

B. Drehimpulsoperatoren in Kugelkoordinaten

In § 7 sind die Ausdrücke für die Projektionen des Drehimpulsoperators in kartesischen Koordinaten angegeben worden:

$$\boldsymbol{L}_z = -\mathrm{i}\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \ldots . \tag{B.1}$$

Wir wollen uns diese Operatoren in Kugelkoordinaten verschaffen. Zu den Transformationen

$$x = r \sin\theta \cos\varphi, \quad y = r \sin\theta \sin\varphi, \quad z = r \cos\theta$$

gehören die inversen Transformationen

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad \cos\theta = \frac{z}{r}, \quad \operatorname{tg}\varphi = \frac{y}{x}.$$

Demnach sind

$$\begin{aligned} &\frac{\partial r}{\partial z} = \cos\theta, && \frac{\partial r}{\partial y} = \sin\theta \sin\varphi, && \frac{\partial r}{\partial x} = \sin\theta \cos\varphi, \\ &\frac{\partial\theta}{\partial z} = -\frac{\sin\theta}{r}, && \frac{\partial\theta}{\partial y} = \frac{\cos\theta \sin\varphi}{r}, && \frac{\partial\theta}{\partial x} = \frac{\cos\theta \cos\varphi}{r}, \\ &\frac{\partial\varphi}{\partial z} = 0, && \frac{\partial\varphi}{\partial y} = \frac{\cos\varphi}{r \sin\theta}, && \frac{\partial\varphi}{\partial x} = -\frac{\sin\varphi}{r \sin\theta}. \end{aligned}$$

Mit diesen Beziehungen finden wir

$$\boldsymbol{L}_z = -\mathrm{i}\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) =$$

$$= -\mathrm{i}\hbar\left\{r\sin\theta\cos\varphi\left[\frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right] - \right.$$

$$\left. - r\sin\theta\sin\varphi\left(\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\right\} = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}. \tag{B.2}$$

Genauso erhalten wir

$$\boldsymbol{L}_x = \mathrm{i}\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{ctg}\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right), \tag{B.3}$$

$$\boldsymbol{L}_y = -\mathrm{i}\hbar\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{ctg}\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right). \tag{B.4}$$

Schließlich ist

$$\boldsymbol{L}^2 = \boldsymbol{L}_x^2 + \boldsymbol{L}_y^2 + \boldsymbol{L}_z^2 = -\hbar^2\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}. \tag{B.5}$$

Statt der Operatoren $\boldsymbol{L}_x$ und $\boldsymbol{L}_y$ verwendet man häufig die Linearkombinationen

$$\boldsymbol{L}_x + \mathrm{i}\boldsymbol{L}_y = \hbar e^{\mathrm{i}\varphi}\left[\frac{\partial}{\partial\theta} + \mathrm{i}\operatorname{ctg}\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right],$$

$$\boldsymbol{L}_x - \mathrm{i}\boldsymbol{L}_y = \hbar e^{-\mathrm{i}\varphi}\left[-\frac{\partial}{\partial\theta} + \mathrm{i}\operatorname{ctg}\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right].$$

C. Lineare Operatoren in einem Vektorraum. Matrizen

Um das Lesen des Buches zu erleichtern, führen wir einige Definitionen für Vektorräume endlicher und unendlicher Dimensionszahl an. Der Begriff des Vektorraums ist eine Verallgemeinerung des Begriffes des gewöhnlichen dreidimensionalen Raumes.

I. Ein *komplexer Vektorraum* R ist eine unendliche Menge komplexer Größen $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$, ..., für die die linearen Operationen Addition und Multiplikation mit komplexen Zahlen definiert sind. Die Größen $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, ... selbst sind die Vektoren des Raumes R.

Der Vektorraum R ist ein linearer Raum, d. h., er hat folgende Eigenschaft: Jede Linearkombination zweier Vektoren (zum Beispiel $a\mathfrak{A} + b\mathfrak{B}$ mit komplexen Zahlen a und b) ist ein Vektor in demselben Vektorraum. Jedem Paar von Vektoren $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ des Vektorraums wird eine Zahl $\langle\mathfrak{A}|\mathfrak{B}\rangle$, das Skalarprodukt der Vektoren, zugeordnet. Die Definition des Skalarproduktes wird in Abschnitt IV dieses Paragraphen gegeben.

Gibt es in einem Vektorraum R ein System von n unabhängigen orthonormierten Vektoren

$$\mathfrak{e}_1, \mathfrak{e}_2, \ldots, \mathfrak{e}_n; \quad \mathfrak{e}_i\mathfrak{e}_k = \delta_{ik},$$

so daß ein beliebiger Vektor des Vektorraums R als Linearkombination der Vektoren $\mathfrak{e}_i$ dargestellt werden kann, zum Beispiel

$$\mathfrak{A} = \sum_{i=1}^{n} A_i \mathfrak{e}_i, \tag{C.1}$$

dann handelt es sich um einen n-dimensionalen Vektorraum.

Ein Vektorraum mit unendlicher Dimensionszahl wird als *Hilbert-Raum* bezeichnet. Als Vektoren (Elemente) des Hilbert-Raums kann man die lineare Menge der Funktionen über einem endlichen oder unendlichen Volumen Ω betrachten. Jedem Funktionenpaar $\psi(\xi)$ und $\varphi(\xi)$ der linearen Menge wird ein Skalarprodukt $\langle\psi|\varphi\rangle$ zugeordnet. Dieses Skalarprodukt erfüllt die vier Forderungen

1) $\langle\psi|\varphi\rangle = \langle\varphi|\psi\rangle^*$; 2) $\langle a\varphi_1 + b\varphi_2|\psi\rangle = a\,\langle\varphi_1|\psi\rangle + b\,\langle\varphi_2|\psi\rangle$; 3) $\langle\psi|\psi\rangle \geqq 0$;
4) für $\langle\psi|\psi\rangle = 0$ ist $\psi(\xi) \equiv 0$.

Manchmal bezeichnet man eine lineare Menge von Funktionen, für die ein Skalarprodukt mit den angegebenen Eigenschaften definiert ist, als *funktionalen Hilbert-Raum.* Die Zustandsvektoren eines quantenmechanischen Systems bilden einen funktionalen Hilbert-Raum.

Einen vollständigen Satz unabhängiger Vektoren $\mathfrak{e}_i$ bezeichnet man als *System von Basisvektoren* oder als *Basis* des Vektorraums. Die komplexen Zahlen A_i in der Entwicklung (C.1) sind die *Koordinaten* oder *Komponenten des Vektors* $\mathfrak{A}$.

In einem funktionalen Hilbert-Raum ist das System der Basisvektoren ein vollständiger Satz von Eigenfunktionen eines beliebigen linearen selbstadjungierten Operators, der auf der Menge der Funktionen im Hilbert-Raum definiert ist.

Die Komponenten eines Vektors werden eindeutig durch die Angabe des Vektors und der Basisvektoren $\mathfrak{e}_i$ bestimmt. Die Basisvektoren können auf viele verschiedene Weisen gewählt werden. In verschiedenen Systemen von Basisvektoren gehören zu einem Vektor verschiedene Komponenten. Die Komponenten hängen also wesentlich von der Wahl der Basis ab. Einige aus den Komponenten gebildete Größen hängen nicht von der Wahl der Basis ab und bestimmen die Eigenschaften der Vektoren selbst, zum Beispiel ihre Länge, die gegenseitige Lage u. a.

Man gelangt mit Hilfe der linearen Transformationen

$$B_i = \sum_k \alpha_{ik} A_k \tag{C.2}$$

von einem Vektor $\mathfrak{A}$ des Vektorraums R zu einem anderen Vektor desselben Raumes bei festgehaltener Basis. Die Transformationskoeffizienten bilden eine quadratische Zahlentabelle. Für einen n-dimensionalen Raum gibt es n^2 solche Zahlen:

$$\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_{ik}) = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \cdots & \alpha_{1n} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \cdots & \alpha_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \alpha_{n1} & \alpha_{n2} & \cdots & \alpha_{nn} \end{pmatrix}.$$

Für einen unendlichdimensionalen Raum ist die Zahl der Zeilen und Spalten in der Tabelle unendlich. Die Tabelle der Zahlen α_{ik} ist eine n-reihige (oder unendlichreihige) *quadratische Matrix.* Die Zahlen α_{ik} sind die *Matrixelemente.* Der erste Index i gibt die Nummer der Zeile, der zweite die Nummer der Spalte an.

Der linearen Transformation der Komponenten (C.2) entspricht eine lineare Transformation der Vektoren. Zu jeder linearen Transformation der Vektoren gehört eine eigene Transformationsmatrix. Als Produkt zweier linearer Transformationen $\boldsymbol{\alpha}$ und $\boldsymbol{\beta}$ bezeichnet man die Transformation, bei der zuerst die Transformation $\boldsymbol{\beta}$ und dann die Transformation $\boldsymbol{\alpha}$ ausgeführt werden. Symbolisch schreibt man dafür

$$\boldsymbol{\gamma} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\beta}.$$

Die Matrix (γ_{ik}) für das Produkt der Transformationen wird folgendermaßen aus den Transformationsmatrizen (α_{ik}) und (β_{ik}) gebildet:

$$\gamma_{ik} = \sum_l \alpha_{il} \beta_{lk}. \tag{C.3}$$

Das ist die Multiplikationsregel für Matrizen.

Die wichtigsten Eigenschaften eines Produktes von Matrizen sind: 1. Ein Produkt zweier Matrizen hängt im allgemeinen von der Reihenfolge der Faktoren ab. Zwei Matrizen, deren Produkt von der Reihenfolge der Faktoren unabhängig ist, werden als *kommutierende Matrizen* bezeichnet. 2. Bei der Multiplikation mehrerer Matrizen gilt das assoziative Gesetz $\boldsymbol{\gamma}(\boldsymbol{\beta\alpha}) = (\boldsymbol{\gamma\beta})\boldsymbol{\alpha}$. 3. Die Determinante eines Produktes zweier Matrizen ist gleich dem Produkt der Determinanten dieser Matrizen.

Ein Spezialfall der Vektorentransformationen ist die identische Transformation mit der Einheitsmatrix

$$\mathbf{I} = (\delta_{ik}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & . \\ 0 & 1 & 0 & . \\ 0 & 0 & 1 & . \\ . & . & . & . \end{pmatrix}.$$

Die Matrixelemente der Einheitsmatrix δ_{ik} sind die *Kronecker-Symbole*; sie sind gleich 1 für $i = k$ und gleich Null für $i \neq k$. Die Einheitsmatrix kommutiert mit allen anderen Matrizen.

Ist die Determinante einer Matrix $\boldsymbol{\alpha}$ von Null verschieden, dann existiert die zu $\boldsymbol{\alpha}$ inverse Matrix $\boldsymbol{\alpha}^{-1}$; diese Matrix genügt der Gleichung

$$\boldsymbol{\alpha}^{-1}\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{\alpha}^{-1} = \mathbf{I}.$$

Ist $\boldsymbol{\alpha}^{-1}$ invers zur Matrix $\boldsymbol{\alpha}$, dann ist die Matrix $\boldsymbol{\alpha}$ die inverse Matrix von $\boldsymbol{\alpha}^{-1}$. Die inverse Matrix eines Produktes mehrerer Matrizen ist das Produkt der inversen Matrizen in umgekehrter Reihenfolge:

$$(\boldsymbol{\alpha\beta\gamma})^{-1} = \boldsymbol{\gamma}^{-1}\boldsymbol{\beta}^{-1}\boldsymbol{\alpha}^{-1}. \tag{C.4}$$

Bei der Multiplikation einer Matrix mit einer komplexen Zahl sind alle Matrixelemente mit dieser Zahl zu multiplizieren. Die Summe zweier Matrizen $\boldsymbol{\alpha} + \boldsymbol{\beta}$ ist eine Matrix $\boldsymbol{\gamma}$, deren Matrixelemente die Summen der Elemente von $\boldsymbol{\alpha}$ und $\boldsymbol{\beta}$ sind.

II. Wie oben bereits bemerkt wurde, bestimmen die Komponenten A_i des Vektors $\mathfrak{A}$ bei gegebener Basis diesen Vektor vollständig:

$$\mathfrak{A} = \sum_i A_i \mathfrak{e}_i.$$

Die Vektorkomponenten schreibt man bequem als Spalte, zum Beispiel

$$\mathfrak{A} = (A_i) \equiv \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \end{pmatrix}.$$

Die lineare Transformation (C.2) mit der Transformationsmatrix $\boldsymbol{\alpha}$ lautet in Matrixschreibweise

$$\mathfrak{B} = \boldsymbol{\alpha}\,\mathfrak{A} \quad \text{oder} \quad B_i = \sum_k \alpha_{ik} A_k. \tag{C.5}$$

Wir betrachten neben der Basis $\mathfrak{e}_i$ eine andere Basis $\mathfrak{e}'_i$. In dem neuen Basissystem sind die Komponenten der Vektoren $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$

$$(A'_i) \equiv \begin{pmatrix} A'_1 \\ A'_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad (B'_i) = \begin{pmatrix} B'_1 \\ B'_2 \\ \vdots \end{pmatrix}.$$

Der linearen Transformation (C.5) entspricht in der neuen Basis eine neue Transformationsmatrix (α'_{ik}), die durch die Beziehung

$$B'_i = \sum_k \alpha'_{ik} A'_k \tag{C.6}$$

definiert ist. Beim Übergang von der Basis $\mathfrak{e}_i$ zur Basis $\mathfrak{e}'_i$ werden die Komponenten A_i und B_i durch die Matrix $\mathbf{S} = (S_{ik})$ mit

$$S_{ik} = \mathfrak{e}_i \mathfrak{e}'_k \tag{C.7}$$

in die Komponenten A'_i und B'_i transformiert; dabei gelten die Beziehungen

$$A_i = \sum_k S_{ik} A'_k, \quad B_i = \sum_k S_{ik} B'_k. \tag{C.8}$$

Man kann sich davon leicht an Hand der Gleichung

$$\mathfrak{A} = \sum_i \mathfrak{e}_i A_i = \sum_i \mathfrak{e}'_i A'_i$$

überzeugen, wenn man Orthogonalität und Normierung der Basisvektoren beachtet.

Wir setzen (C.8) in (C.5) ein, multiplizieren von links mit $\mathbf{S}^{-1}$ und finden

$$\mathfrak{B}' = \mathbf{S}^{-1} \boldsymbol{\alpha}\, \mathbf{S}\, \mathfrak{A}'.$$

Diese Relation vergleichen wir mit (C.6) und erhalten so den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Matrixdarstellungen des linearen Operators $\boldsymbol{\alpha}$ in den beiden Basissystemen:

$$\boldsymbol{\alpha}' = \mathbf{S}^{-1} \boldsymbol{\alpha}\, \mathbf{S}. \tag{C.9}$$

Matrizen, die über die Beziehungen (C.9) mit einer beliebigen Matrix $\mathbf{S}$ (für die die inverse Matrix existiert) miteinander verknüpft sind, sind *unitäräquivalent*. Zu jedem linearen Operator in einem Vektorraum kann man also einen ganzen Satz äquivalenter Matrizen angeben, die den linearen Operator in verschiedenen Basissystemen darstellen. Unitäräquivalente Matrizen erfüllen die gleichen Matrix-

gleichungen. Die Beziehungen zwischen Matrizen bleiben mit anderen Worten bei der Transformation (C.9) invariant.

III. Wir wollen einige Matrizen mit besonderen Eigenschaften aufzählen.

Diagonalmatrizen. Eine Matrix ist eine Diagonalmatrix, wenn sie nur auf der Hauptdiagonale von Null verschiedene Elemente hat:

$$\alpha_{ik} = a_i \delta_{ik}.$$

Alle Diagonalmatrizen kommutieren miteinander. Das Produkt zweier Diagonalmatrizen ist wieder eine Diagonalmatrix. Eine Diagonalmatrix, deren Diagonalelemente alle den Betrag 1 haben, wird als *Phasenmatrix* ($e^{i\varphi_k}\delta_{kl}$) bezeichnet.

Transponierte Matrizen. Die zu $\boldsymbol{\alpha}$ transponierte Matrix $\tilde{\boldsymbol{\alpha}}$ wird gebildet, indem man in $\boldsymbol{\alpha}$ Zeilen und Spalten vertauscht:

$$(\tilde{\alpha}_{ik}) = (\alpha_{ki}).$$

Die transponierte Matrix eines Produkts ist das Produkt der transponierten Matrizen in der umgekehrten Reihenfolge, zum Beispiel

$$\widetilde{\boldsymbol{\alpha\beta\gamma}} = (\tilde{\boldsymbol{\gamma}}\tilde{\boldsymbol{\beta}}\tilde{\boldsymbol{\alpha}}).$$

Konjugiert komplexe Matrizen. Die Matrix $\boldsymbol{\alpha}^*$ ist die konjugiert komplexe Matrix zu $\boldsymbol{\alpha}$, wenn ihre Elemente zu den Matrixelementen von $\boldsymbol{\alpha}$ konjugiert komplex sind:

$$(\alpha_{ik})^* = (\alpha_{ik}^*).$$

Hermitesch konjugierte Matrizen. Die hermitesch konjugierte Matrix $\boldsymbol{\alpha}^\dagger$ entsteht aus $\boldsymbol{\alpha}$, indem man zuerst die transponierte Matrix bildet und dann zur konjugiert komplexen Matrix übergeht:

$$(\alpha_{ik})^\dagger = (\alpha_{ki}^*).$$

Die zu einem Produkt hermitesch konjugierte Matrix ist das Produkt der hermitesch konjugierten Matrizen in umgekehrter Reihenfolge, zum Beispiel

$$(\boldsymbol{\alpha\beta\gamma})^\dagger = \boldsymbol{\gamma}^\dagger\boldsymbol{\beta}^\dagger\boldsymbol{\alpha}^\dagger.$$

Eine Matrix $\boldsymbol{\alpha}$ ist *reell*, wenn $\boldsymbol{\alpha}^* = \boldsymbol{\alpha}$ ist; für $\boldsymbol{\alpha}^* = -\boldsymbol{\alpha}$ ist $\boldsymbol{\alpha}$ *rein imaginär*. Für eine *symmetrische* Matrix $\boldsymbol{\alpha}$ ist $\tilde{\boldsymbol{\alpha}} = \boldsymbol{\alpha}$. Eine Matrix heißt antisymmetrisch, wenn $\tilde{\boldsymbol{\alpha}} = -\boldsymbol{\alpha}$ gilt. Die Matrix $\boldsymbol{\alpha}$ ist *hermitesch* oder *selbstadjungiert*, wenn $\boldsymbol{\alpha}^\dagger = \boldsymbol{\alpha}$ gilt, sie ist *antihermitesch* für $\boldsymbol{\alpha}^\dagger = -\boldsymbol{\alpha}$. Für eine *unitäre* Matrix $\boldsymbol{\alpha}$ gilt $\boldsymbol{\alpha}^\dagger = \boldsymbol{\alpha}^{-1}$.

Eine reelle unitäre Matrix ist eine orthogonale Matrix. Für eine orthogonale Matrix gelten demnach die Beziehungen

$$\tilde{\boldsymbol{\alpha}} = \boldsymbol{\alpha}^{-1}, \quad \boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}^*.$$

IV. Als *Skalarprodukt* zweier Vektoren bezeichnet man den Ausdruck

$$\langle \mathfrak{A} | \mathfrak{B} \rangle \equiv \sum_i A_i^* B_i. \tag{C.10}$$

Das Skalarprodukt von Vektoren ist beim Übergang von einer Basis zu einer anderen invariant:

$$\langle \mathfrak{A} | \mathfrak{B} \rangle = \sum_i A_i^* B_i = \sum_i A_i'^* B_i'.$$

Das Skalarprodukt zweier beliebiger Vektoren erfüllt die Gleichung

$$\langle \mathfrak{A} | \mathfrak{B} \rangle = \langle \mathfrak{B} | \mathfrak{A} \rangle^*. \tag{C.11}$$

Für zwei beliebige Vektoren $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ und eine beliebige Matrix $\boldsymbol{\alpha}$ gelten die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \langle \mathfrak{A} | \boldsymbol{\alpha} \mathfrak{B} \rangle &= \langle \boldsymbol{\alpha}^\dagger \mathfrak{A} | \mathfrak{B} \rangle; \\ \langle \boldsymbol{\alpha} \mathfrak{A} | \mathfrak{B} \rangle &= \langle \mathfrak{A} | \boldsymbol{\alpha}^\dagger \mathfrak{B} \rangle. \end{aligned}\right\} \tag{C.12}$$

Das Skalarprodukt in einem funktionalen Hilbert-Raum ist die direkte Verallgemeinerung von (C.10); es wird durch das Integral

$$\langle \psi | \varphi \rangle \equiv \int \psi^*(\xi)\, \varphi(\xi)\, \mathrm{d}(\xi) \tag{C.10a}$$

definiert. Dabei ist über alle möglichen Werte der Veränderlichen ξ in diesen Funktionen zu integrieren.

V. Von den verschiedenen linearen Transformationen der Vektoren sind in der Quantenmechanik die unitären Transformationen besonders wichtig. Die unitären Transformationen werden durch unitäre Matrizen realisiert, d. h. durch Matrizen $\mathbf{u}$ mit

$$\mathbf{u}^\dagger \mathbf{u} = 1 \quad \text{oder} \quad \mathbf{u}^\dagger = \mathbf{u}^{-1}.$$

Auf Grund der Eigenschaft (C.12) des Skalarproduktes zweier Vektoren kann man leicht beweisen, daß das Skalarprodukt bei einer unitären Transformation der beiden Vektoren invariant bleibt. Tatsächlich ist

$$\langle \mathbf{u} \mathfrak{A} | \mathbf{u} \mathfrak{B} \rangle = \langle \mathfrak{A} | \mathbf{u}^\dagger \mathbf{u} \mathfrak{B} \rangle = \langle \mathfrak{A} | \mathfrak{B} \rangle. \tag{C.13}$$

Die Gleichung (C.13) für zwei beliebige Vektoren kann als Definition der Unitarität der Matrix $\mathbf{u}$ dienen.

Das Produkt zweier unitärer Matrizen ist ebenfalls unitär

$$(\mathbf{u}_1 \mathbf{u}_2)^\dagger = \mathbf{u}_2^\dagger \mathbf{u}_1^\dagger = \mathbf{u}_2^{-1} \mathbf{u}_1^{-1} = (\mathbf{u}_1 \mathbf{u}_2)^{-1}.$$

Die zu einer unitären Matrix inverse Matrix ist auch unitär

$$(\mathbf{u}^{-1})^\dagger = (\mathbf{u}^\dagger)^\dagger = \mathbf{u} = (\mathbf{u}^{-1})^{-1}.$$

Die früher betrachteten Transformationsmatrizen $\mathbf{S}$ (C.7) für die Vektorkomponenten beim Übergang von einer Basis zu einer anderen sind unitäre Matrizen, sie erfüllen die Bedingung $\mathbf{S}^+ = \mathbf{S}^{-1}$. Da die Matrix $\mathbf{S}$ reell ist, folgt aus der Unitaritätsbedingung die Orthogonalität von $\mathbf{S}$.

VI. Das *direkte Produkt* zweier Matrizen $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_{ik})$ und $\boldsymbol{\beta} = (\beta_{lm})$ ist eine Matrix mit den Produkten der Matrixelemente von $\boldsymbol{\alpha}$ und $\boldsymbol{\beta}$ als Elemente. Das direkte Produkt zweier Matrizen wird manchmal mit dem Symbol „$\times$" zwischen den Buchstaben für die beiden Matrizen bezeichnet. Man darf diese Bezeichnung nicht mit der Schreibweise des Vektorproduktes zweier dreidimensionaler Vektoren $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ verwechseln, dafür haben wir die Bezeichnung $[\mathfrak{a} \times \mathfrak{b}]$ verwendet. Das direkte Produkt zweier Matrizen ist also durch die Gleichung definiert

$$\boldsymbol{\alpha} \times \boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} \alpha_{11}\boldsymbol{\beta} & \alpha_{12}\boldsymbol{\beta} & \dots \\ \alpha_{21}\boldsymbol{\beta} & \alpha_{22}\boldsymbol{\beta} & \dots \\ \vdots & \vdots & \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11}\beta_{11} & \alpha_{11}\beta_{12} \dots \alpha_{12}\beta_{11} & \alpha_{12}\beta_{12} & \dots \\ \alpha_{11}\beta_{21} & \alpha_{11}\beta_{22} \dots \alpha_{12}\beta_{21} & \alpha_{12}\beta_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots \quad\quad \vdots & \vdots & \end{pmatrix}.$$

Falls die quadratische Matrix $\boldsymbol{\alpha}$ n Reihen und die quadratische Matrix $\boldsymbol{\beta}$ m Reihen haben, hat das direkte Produkt $\boldsymbol{\alpha} \times \boldsymbol{\beta}$ nm Reihen.

D. Konfluente hypergeometrische Funktionen. Bessel-Funktionen

Viele Differentialgleichungen, die uns in diesem Buch begegnet sind, führten auf die Gleichung für die konfluenten hypergeometrischen Funktionen. Wir geben hier zum Nachschlagen einige Eigenschaften dieser Funktionen an. Die Beweise und ausführlichere Angaben kann der Leser in den Büchern [126] finden.

Die konfluente hypergeometrische Funktion ist als die Reihe

$$\mathrm{F}(a, c; z) = 1 + \frac{a}{c}\frac{z}{1!} + \frac{a(a+1)}{c(c+1)}\frac{z^2}{2!} + \cdots \tag{D.1}$$

definiert. z kann alle endlichen Werte annehmen, der Parameter a kann beliebige Werte haben; c darf nicht Null und keine negative ganze Zahl sein. Für $a = c$ reduziert sich die Funktion $\mathrm{F}(a, c; z)$ auf die Exponentialfunktion

$$\mathrm{F}(a, a; z) = \mathrm{e}^z.$$

Die konfluente hypergeometrische Funktion ist eine spezielle Lösung der Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$z\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}z^2} + (c - z)\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}z} - a\Phi = 0, \tag{D.2}$$

d. h. $\Phi_1 = \mathrm{F}(a, c; z)$. Falls c keine ganze Zahl ist, ist die zweite, linear unabhängige Lösung von (D.2)

$$\Phi_2 = z^{1-c}\mathrm{F}(a - c + 1, 2 - c; z). \tag{D.3}$$

Die allgemeine Lösung von (D.2) ist in diesem Falle eine Linearkombination der Lösungen Φ_1 und Φ_2:

$$\Phi = A\Phi_1 + B\Phi_2$$

mit beliebigen Konstanten A und B. Die Funktion $\mathrm{F}(a, c; z)$ ist für $z = 0$ regulär und hat dort den Wert 1. Sie erfüllt die Beziehung

$$\mathrm{F}(a, c; z) = \mathrm{e}^z\mathrm{F}(c - a, c; -z), \tag{D.4}$$

die als *Kummersche Transformation* bezeichnet wird. Wir stellen noch einige Beziehungen für die Funktionen $\mathrm{F}(a, c; z)$ zusammen:

$$\begin{gathered}(c - a)\,\mathrm{F}(a - 1, c; z) + (2a - c + z)\,\mathrm{F}(a, c; z) = a\mathrm{F}(a + 1, c; z),\\ (a - c + 1)\,\mathrm{F}(a, c; z) + (c - 1)\,\mathrm{F}(a, c - 1; z) = a\mathrm{F}(a + 1, c; z),\\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\mathrm{F}(a, c; z) = \frac{a}{c}\mathrm{F}(a + 1, c + 1; z).\end{gathered} \tag{D.5}$$

Durch wiederholte Anwendung von (D.5) ergibt sich

$$\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}z^n}\mathrm{F}(a, c; z) = \frac{\Gamma(c)\,\Gamma(a + n)}{\Gamma(a)\,\Gamma(c + n)}\mathrm{F}(a + n, c + n; z),$$

wobei $\Gamma(x)$ die Γ-Funktion ist.

Für $a = 0$ oder gleich einer negativen ganzen Zahl, $a = -n$, reduziert sich die konfluente hypergeometrische Funktion auf ein Polynom n-ten Grades

$$F(-n, c; z) = 1 - \frac{n}{c} z + \frac{n(1-n)}{c(c+1)} \frac{z^2}{2!} + \cdots + (-1)^n \frac{(c-1)!}{(c+n-1)!} z^n.$$

Diese Polynome kann man mit der einfachen Formel

$$F(-n, c; z) = \frac{z^{1-c} e^z \Gamma(c)}{\Gamma(c+n)} \frac{d^n}{dz^n} (z^{c+n-1} e^{-z}) \tag{D.6}$$

zusammenfassen. Die konfluente hypergeometrische Funktion (D.6) hängt mit den *verallgemeinerten Laguerreschen Polynomen* über die Beziehung

$$L_n^c(z) = \frac{\Gamma(c+n+1)}{\Gamma(c+1)} F(-n, c+1; z) \tag{D.7}$$

zusammen. Die verallgemeinerten Laguerreschen Polynome werden durch die Formel

$$L_n^c(z) = z^{-c} e^z \frac{d^n}{dz^n} (z^{c+n} e^{-z}) \tag{D.8}$$

definiert. Die verallgemeinerten Laguerreschen Polynome werden für $c = 0$ mit $L_n(z)$ bezeichnet und sind dann einfach die *Laguerreschen Polynome.* Aus (D.7) und (D.8) bekommen wir

$$L_n(z) = e^z \frac{d^n}{dz^n} (z^n e^{-z}) = \Gamma(n+1) F(-n, 1; z). \tag{D.9}$$

Wir wollen jetzt das asymptotische Verhalten der konfluenten hypergeometrischen Funktion angeben. Für kleine z wird das asymptotische Verhalten der Funktion F durch die ersten Glieder der Reihe (D.1) bestimmt. Für große $|z|$ haben wir

$$F(a, c; z) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} z^{a-c} e^z [1 + O(|z|^{-1})] \quad \text{für} \quad \operatorname{Re} z \to \infty, \tag{D.10}$$

$$F(a, c; z) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(c-a)} (-z)^{-a} [1 + O(|z|^{-1})] \quad \text{für} \quad \operatorname{Re} z \to -\infty. \tag{D.11}$$

Das asymptotische Verhalten der Funktion $F(a, c; z)$ für beschränktes z und sehr große Werte eines Parameters ist

$$F(a, c; z) = 1 + O(|c|^{-1}) \quad \text{für} \quad z \quad \text{und} \quad a \quad \text{beschränkt} \quad c \to \infty.$$

$$F(a, c; z) = e^z [1 + O(|c|^{-1})] \quad \text{für} \quad c - a \quad \text{und} \quad z \quad \text{beschränkt} \quad c \to \infty.$$

Die konfluente hypergeometrische Funktion hat in der theoretischen Physik deshalb eine große Bedeutung, weil die Lösungen vieler linearer homogener Differentialgleichungen durch diese Funktion ausgedrückt werden. Sehen wir uns zum Beispiel die Gleichung

$$(a_0 x + b_0) \frac{d^2\varphi}{dx^2} + (a_1 x + b_1) \frac{d\varphi}{dx} + (a_2 x + b_2) \varphi = 0 \tag{D.12}$$

an. Für $a_0 = a_1 = a_2 = 0$ wird die Lösung dieser Gleichung durch elementare Funktionen dargestellt. Mit diesem Fall werden wir uns nicht befassen. Durch die Substitution

$$\varphi = e^{\nu x}\Phi, \quad x = \lambda z + \mu \tag{D.13}$$

bringen wir (D.12) in die Gestalt

$$(\alpha_0 z + \beta_0)\frac{d^2\Phi}{dz^2} + (\alpha_1 z + \beta_1)\frac{d\Phi}{dz} + (\alpha_2 z + \beta_2)\,\Phi = 0 \tag{D.14}$$

mit

$$\alpha_0 = \frac{a_0}{\lambda}, \quad \alpha_1 = A_1, \quad \alpha_2 = \lambda A_2,$$

$$\beta_0 = \frac{a_0\mu + b_0}{\lambda^2}, \quad \beta_1 = \frac{\mu A_1 + B_1}{\lambda}, \quad \beta_2 = \mu A_2 + B_2,$$

$$A_1 = 2a_0\nu + a_1, \quad A_2 = a_0\nu^2 + a_1\nu + a_2,$$
$$B_1 = 2b_0\nu + b_1, \quad B_2 = b_0\nu^2 + b_2\nu + b_2,$$

λ, μ und ν werden so bestimmt, daß

$$a_0\mu + b_0 = 0, \quad a_0 + \lambda A_1 = 0, \quad A_2 = 0 \tag{D.15}$$

ist. (D.14) stimmt dann mit (D.2) überein. Eine beliebige Gleichung vom Typ (D.12) führt also auf die Gleichung für die konfluenten hypergeometrischen Funktionen (D.2), wenn man die Werte von λ, μ und ν entsprechend (D.15) wählen kann und dann die Substitution (D.13) durchführt.

Durch die Substitution

$$\Phi = z^{-\frac{c}{2}} e^{\frac{z}{2}}\,W, \quad a = \frac{1}{2} - k + \mu, \quad c = 1 + 2\mu \tag{D.16}$$

wird aus (D.2) die Whittakersche Gleichung

$$\frac{d^2W}{dz^2} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{k}{z} + \frac{\frac{1}{4} - \mu^2}{z^2}\right) W = 0. \tag{D.17}$$

Die Whittakerschen Funktionen $W_{k\mu}(z)$, die (D.17) befriedigen, werden durch das Integral

$$W_{k\mu} = \frac{z^k e^{-\frac{z}{2}}}{\Gamma\left(\frac{1}{2} - k + \mu\right)} \int_0^\infty t^{-k-\frac{1}{2}+\mu}\left(1 + \frac{t}{z}\right)^{k-\frac{1}{2}+\mu} e^{-t}\,dt \tag{D.18}$$

für alle k und μ und für alle z außer für negative reelle Werte von z definiert. Falls $W_{k\mu}(z)$ eine Lösung von (D.17) ist, ist $W_{-k,\mu}(-z)$ ebenfalls eine Lösung derselben Gleichung, da sich diese Gleichung bei gleichzeitiger Vorzeichenänderung von k und z nicht ändert. Die Lösungen $W_{k\mu}(z)$ und $W_{-k,\mu}(-z)$ bilden ein Basissystem für die Lösungen von (D.17).

Der Zusammenhang der konfluenten hypergeometrischen Funktion $F(a, c; z)$ mit der Whittakerschen Funktion $W_{k,\mu}(z)$ wird durch die Beziehung (D.16) hergestellt. Viele Funktionen in der angewandten Mathematik und in der Physik können durch die Funktionen $W_{k\mu}(z)$ ausgedrückt werden.

Zum Beispiel sind die verallgemeinerten Laguerreschen Polynome (D.8) ein Spezialfall der Whittakerschen Funktionen für $k = n + \frac{1}{2}(c + 1)$ und $\mu = \frac{c}{2}$:

$$L_n^c(z) = (-1)^n z^{-\frac{c+1}{2}} e^{\frac{z}{2}} W_{n+\frac{c+1}{2}, \frac{c}{2}}(z).$$

Für $c = \pm\frac{1}{2}$ gehen die Laguerreschen Polynome in die hermiteschen Polynome über:

$$H_n(z) = (-1)^n e^{\frac{z^2}{2}} \frac{d^n}{dz^n}\left(e^{-\frac{z^2}{2}}\right).$$

Diese sind Lösungen der Differentialgleichung

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} - 2z\frac{d}{dz} + 2n\right) H_n(z) = 0.$$

Es sind

$$H_{2n}(z) = (-1)^n 2^{2n} L_n^{-1/2}(z^2),$$
$$H_{2n+1}(z) = (-1)^n 2^{2n+1} z L_n^{1/2}(z^2).$$

Das asymptotische Verhalten der Whittakerschen Funktion für $|\arg(z)| < \pi$ und für große z gehorcht der Formel

$$W_{k\mu}(z) = e^{-\frac{z}{2}} z^k (1 + O(z^{-1})).$$

Die *Bessel-Funktionen* sind ein Spezialfall der konfluenten hypergeometrischen Funktion. Die Bessel-Funktionen sind in diesem Buch häufig benutzt worden, deshalb wollen wir hier einige Eigenschaften derselben angeben.

Die Bessel-Funktionen sind eine Lösung der Besselschen Gleichung

$$\frac{d^2 J_p}{dz^2} + \frac{1}{z}\frac{dJ_p}{dz} + \left(1 - \frac{p^2}{z^2}\right) J_p = 0. \tag{D.19}$$

Eine spezielle Lösung dieser Gleichung ist die Reihe

$$J_p(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!\,\Gamma(k + p + 1)} \left(\frac{z}{2}\right)^{p+2k}, \tag{D.20}$$

die als *Bessel-Funktion erster Art* vom Index p bezeichnet wird. Falls p keine ganze Zahl ist, sind die beiden Lösungen $J_p(z)$ und $J_{-p}(z)$ linear unabhängig. In diesem Falle ist die allgemeine Lösung von (D.19)

$$AJ_p(z) + BJ_{-p}(z)$$

mit beliebigen Konstanten A und B.

Die Bessel-Funktionen werden folgendermaßen durch die konfluenten hypergeometrischen Funktionen ausgedrückt:

$$J_p(z) = \frac{1}{\Gamma(p+1)} \left(\frac{z}{2}\right)^p e^{-iz} F\left(\frac{1}{2} + p, 1 + 2p; 2iz\right). \tag{D.21}$$

Falls p eine ganze Zahl n ist, hängen die beiden Lösungen, die sich im Vorzeichen von n unterscheiden, über die Beziehung

$$J_{-n}(z) = (-1)^n J_n(z)$$

miteinander zusammen. Für große z ist das asymptotische Verhalten der Bessel-Funktion erster Art

$$J_p(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left[\cos\left(z - \frac{\pi p}{2} - \frac{\pi}{4}\right) + O(z^{-1})\right].$$

Für nicht ganzzahliges p verwendet man häufig als eine Lösung der Gleichung (D.19) die *Neumannsche Funktion* vom Index p (oder die Bessel-Funktion zweiter Art)

$$N_p(z) = \frac{J_p(z) \cos p\pi - J_{-p}(z)}{\sin p\pi}. \tag{D.22}$$

Die Neumannsche Funktion $N_p(z)$ und die Bessel-Funktion $J_p(z)$ sind ebenfalls zwei unabhängige Lösungen der Gleichung (D.19).

Als linear unabhängige Lösungen der Gleichung (D.19) benutzt man auch manchmal die *Hankel-Funktionen erster und zweiter Art* (oder die Bessel-Funktionen dritter Art)

$$H_p^{(1)}(z) = i \frac{J_p(z) e^{-ip\pi} - J_{-p}(z)}{\sin p\pi},$$

$$H_p^{(2)}(z) = -i \frac{J_p(z) e^{ip\pi} - J_{-p}(z)}{\sin p\pi}.$$

Die Wahl dieser oder jener Funktionen als unabhängige Lösungen der Gleichung (D.19) richtet sich nach dem Verhalten dieser Funktionen für große Werte der unabhängigen Veränderlichen. Das asymptotische Verhalten der Hankel-Funktionen für große z wird durch die Ausdrücke

$$H_p^{(1)}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} e^{i\left(z - \frac{p\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right)} [1 + O(|z|^{-1})],$$

$$H_p^{(2)}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} e^{-i\left(z - \frac{p\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right)} [1 + O(|z|^{-1})]$$

beschrieben.

Die Bessel-Funktionen mit halbzahligem Index können durch elementare Funktionen dargestellt werden. Für beliebiges ganzzahliges l ist

$$\left.\begin{aligned} J_{l+\frac{1}{2}}(z) &= (-1)^l \sqrt{\frac{2z}{\pi}} z^l \left(\frac{d}{z\,dz}\right)^l \left(\frac{\sin z}{z}\right), \\ J_{-l-\frac{1}{2}}(z) &= \sqrt{\frac{2z}{\pi}} z^l \left(\frac{d}{z\,dz}\right)^l \left(\frac{\cos z}{z}\right). \end{aligned}\right\} \tag{D.23}$$

Manchmal verwendet man statt der Funktionen (D.23) die um einen Faktor abgeänderten *sphärischen Bessel-Funktionen*

$$j_l(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}}\, J_{l+\frac{1}{2}}(z) = (-1)^l z^l \left(\frac{\mathrm{d}}{z\,\mathrm{d}z}\right)^l \left(\frac{\sin z}{z}\right), \tag{D.24}$$

$$\eta_l(z) = (-1)^{l+1} \sqrt{\frac{\pi}{2z}}\, J_{-l-\frac{1}{2}}(z) = (-1)^{l+1} z^l \left(\frac{\mathrm{d}}{z\,\mathrm{d}z}\right)^l \left(\frac{\cos z}{z}\right). \tag{D.25}$$

Das asymptotische Verhalten dieser Funktionen ist in § 35 angegeben worden.

Falls $J_p(z)$ eine Lösung der Besselschen Gleichung (D.19) ist, dann ist die Funktion von rein imaginärem Argument $J_p(\mathrm{i}z)$ eine Lösung von

$$\frac{\mathrm{d}^2 I}{\mathrm{d}z^2} + \frac{1}{z}\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}z} - \left(1 + \frac{p^2}{z^2}\right) I = 0. \tag{D.26}$$

Die Lösung von (D.26) wählt man meist in der Form

$$I_p(z) = J_p(\mathrm{i}z)\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{1}{2}p\pi} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^{p+2k}}{k!\,\Gamma(p+k+1)}. \tag{D.27}$$

Die Funktion $I_p(z)$ heißt *modifizierte Bessel-Funktion erster Art.* Wenn p keine ganze Zahl ist, sind $I_p(z)$ und $I_{-p}(z)$ zwei linear unabhängige Lösungen, durch die die allgemeine Lösung der Gleichung (D.26) dargestellt werden kann. Für ganzzahliges p ist

$$I_p(z) = I_{-p}(z).$$

Die modifizierte Bessel-Funktion erster Art hängt über die einfache Beziehung

$$I_p(z) = \frac{\mathrm{e}^{-z}}{\Gamma(p+1)} \left(\frac{z}{2}\right)^p \mathrm{F}\left(\frac{1}{2} + p, 1 + 2p; 2z\right) \tag{D.28}$$

mit der konfluenten hypergeometrischen Funktion zusammen. Bei Anwendungen benutzt man neben der Funktion $I_p(z)$ als zweite unabhängige Lösung von (D.27) die Funktion (p keine ganze Zahl)

$$K_p(z) = \frac{\pi}{2}\frac{I_{-p}(z) - I_p(z)}{\sin p\pi}, \tag{D.29}$$

die als *Bassetsche Funktion* oder modifizierte Besselfunktion zweiter Art bezeichnet wird. Die modifizierte Bessel-Funktion zweiter Art hat das asymptotische Verhalten

$$K_p(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}}\, \mathrm{e}^{-z}[1 + \mathrm{O}(z^{-1})], \quad z > 0.$$

Strebt p gegen eine ganze Zahl n, dann gehen Zähler und Nenner in (D.28) gegen Null. K_n wird als Grenzwert des Verhältnisses dieser beiden gegen Null strebenden Größen definiert. So wird auch die Neumannsche Funktion für ganzzahlige p definiert.

E. Gruppentheorie

I. *Definition einer Gruppe.* In der Mathematik nennt man eine Menge von Elementen $a, b, c, \ldots, g, \ldots$ mit den folgenden Eigenschaften eine Gruppe: 1. Es ist eine Produktoperation für die Elemente so definiert, daß das Produkt zweier Elemente gleich irgendeinem anderen Element derselben Gruppe ist, zum Beispiel $ab = c$. 2. Die Gruppe enthält ein Einheitselement e mit der Eigenschaft $ea = ae = a$ für ein beliebiges Element der Gruppe. 3. Es gilt das assoziative Gesetz der Multiplikation: $(ab)c = a(bc)$. 4. Zu jedem Element a der Gruppe gibt es ein inverses Element a^{-1}, so daß $aa^{-1} = a^{-1}\, a = e$ ist.

Die Zahl N der Elemente einer Gruppe wird als deren Ordnung bezeichnet. Diese Zahl kann auch unendlich sein. Im allgemeinen ist das Produkt von Gruppenelementen nicht kommutativ, $ab \neq ba$. Falls die Produkte aller Gruppenelemente kommutativ sind, handelt es sich um eine *Abelsche Gruppe.*

Beispiele für Gruppen sind: *a)* die Gesamtheit der Operationen, die eine symmetrische Figur in sich selbst transformieren, *b)* die Gesamtheit aller Drehungen um alle möglichen Achsen durch einen fixierten Punkt, die Gesamtheit aller möglichen Permutationen von n Elementen usw.

II. *Darstellung einer Gruppe.* Kann man jedem Element g einer Gruppe einen Operator $\Pi(g)$ in einem linearen Raum L so zuordnen, daß dabei dem Produkt zweier beliebiger Gruppenelemente das Produkt der Operatoren zugeordnet ist,

$$\Pi\,(g_1)\,\Pi(g_2) = \Pi(g_1 g_2)\,, \tag{E.1}$$

so bezeichnet man die Operatoren $\Pi(g)$ als *Darstellungen der Gruppe.* Die Dimension des Raumes L ist die Dimension der Darstellung. Die Operatoren $\Pi(g)$ werden häufig durch quadratische Matrizen dargestellt. In diesen Fällen ist die Dimension der Darstellung die Zahl der Reihen der Matrizen.

Alle Darstellungen einer Gruppe kann man in Klassen äquivalenter Darstellungen einteilen. Zwei Darstellungen Π_1 und Π_2 sind äquivalent, wenn für jedes Element der Gruppe die Beziehung

$$\Pi_1(g) = \mathbf{T}\Pi_2\mathbf{T}^{-1} \tag{E.2}$$

erfüllt ist; $\mathbf{T}$ ist dabei für alle Elemente der Gruppe dieselbe Matrix (derselbe lineare Operator). Für jede Darstellung einer endlichen Gruppe existiert eine äquivalente unitäre Darstellung, d. h. eine Darstellung, die nur aus unitären Matrizen besteht. Im folgenden werden wir uns nur mit *unitären Darstellungen* befassen.

Die Transformationen (E.2) heißen Ähnlichkeitstransformationen. Kann man für eine gegebene Darstellung $\Pi(g)$ eine Ähnlichkeitstransformation finden, die alle Matrizen $\Pi(g_i)$ in die Gestalt

$$\begin{pmatrix} \Pi_1(g) & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & \Pi_2(g) & 0 & \cdot \\ 0 & 0 & \Pi_3(g) & \cdot \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \tag{E.3}$$

bringt, wobei die $\Pi_i(g)$ durch Matrizen mit weniger Reihen dargestellt werden, dann ist die Darstellung $\Pi(g)$ reduzibel. Gibt es keine Ähnlichkeitstransformation.

durch die alle Matrizen der Darstellung in die Gestalt (E.3) gebracht werden, dann ist $\Pi(g)$ eine *irreduzible Darstellung.*

Wir wollen zwei Eigenschaften irreduzibler Darstellungen vermerken: *a)* Die Quadratsumme der Dimensionen aller irreduziblen nichtäquivalenten Darstellungen ist gleich der Ordnung der Gruppe:

$$\sum l_k^2 = N. \tag{E.4}$$

b) Für die Matrixelemente $\Pi_{mn}(g)$ der irreduziblen Darstellungen gelten die folgenden Orthogonalitätsbedingungen:

$$\sum_g \Pi_{mn}^{(k)}(g)\, \Pi_{m'n'}^{*(j)}(g) = \frac{N}{l_k} \delta_{kj}\, \delta_{mm'}\, \delta_{nn'}. \tag{E.5}$$

Die N Größen

$$\sqrt{\frac{l_k}{N}}\, \Pi_{mn}^{(k)}(g)$$

mit den Komponenten, die den einzelnen Gruppenelementen g_i entsprechen, bilden also ein vollständiges, hermitesches Orthonormalsystem von Vektoren im N-dimensionalen Raum.

Irreduzible Darstellungen mit einer Dimension größer als 1 gibt es nur in Gruppen mit nichtkommutativen Elementen.

III. *Die Charaktere der Darstellungen.* Die Summe der diagonalen Matrixelemente einer Darstellung für jedes einzelne Gruppenelement ist der Charakter einer Darstellung:

$$\chi_k(g) = \sum_m \Pi_{mm}^{(k)}(g). \tag{E.6}$$

Die zum Einheitselement der Gruppe gehörige Darstellung ist die Einheitsmatrix; der Charakter dieser Darstellung ist daher immer gleich der Dimension der Darstellung. Die Charaktere äquivalenter Darstellungen, d. h. von Darstellungen, die durch eine Ähnlichkeitstransformation (E.2) auseinander hervorgehen, sind gleich. Die Charaktere irreduzibler, nichtäquivalenter Darstellungen sind orthogonal zueinander:

$$\sum_g \chi_k(g)\, \chi_l^*(g) = N \delta_{lk}, \tag{E.7}$$

wobei N die Zahl der Elemente in der Gruppe ist.

Die Elemente einer jeden Gruppe können in Klassen eingeteilt werden. In einer Klasse sind die zueinander konjugierten Elemente enthalten, d. h. die Elemente a und b der Gruppe, zwischen denen die Beziehungen $a = xbx^{-1}$ mit einem beliebigen Element x derselben Gruppe besteht. Die Klassen Abelscher Gruppen enthalten nur ein Element; die Zahl der Klassen in diesen Gruppen ist gleich der Zahl der Elemente.

Die Aufteilung der Gruppenelemente auf Klassen ist sehr wesentlich, da die Elemente in einer Klasse die gleichen Charaktere haben. Ferner ist die Zahl der irreduziblen Darstellungen gleich der Zahl der Klassen in der Gruppe.

Wir bezeichnen die Zahl der Elemente in der Klasse α mit n_α. Da die Charaktere der Elemente einer Klasse gleich sind, kann man in (E.7) die Summation über

alle Elemente durch die Summation über alle Klassen ersetzen

$$\sum_{\alpha} n_{\alpha} \chi_k(g_{\alpha}) \chi_l^*(g_{\alpha}) = N \delta_{kl}, \tag{E.7a}$$

wo g_{α} ein Gruppenelement aus der Klasse α ist. Es wird über alle Klassen summiert.

Die Systeme der Charaktere und die irreduziblen Darstellungen entsprechen sich eindeutig. Es ist daher bei vielen Anwendungen der Gruppentheorie zweckmäßig, nicht mit den irreduziblen Darstellungen, sondern mit den Charakteren zu operieren. Auf Grund der Orthogonalitätseigenschaften (E.7) der Charaktere der irreduziblen Darstellungen kann man die Charaktere beliebiger reduzibler Darstellungen einer Gruppe in die irreduziblen Darstellungen zerlegen, zum Beispiel

$$\chi(g) = \sum_{k} A_k \chi_k(g), \tag{E.8}$$

dabei wird über alle irreduziblen Darstellungen summiert. Die Entwicklungskoeffizienten A_k werden nach (E.7) durch die Formel

$$A_k = \frac{1}{N} \sum_{g} \chi(g) \chi_k^*(g) \tag{E.9}$$

gegeben. Hier ist über alle Elemente der Gruppe zu summieren.

IV. *Kontinuierliche Liesche Gruppen.* Eine kontinuierliche Liesche Gruppe ist eine unendliche Gruppe, deren Elemente durch endlich viele Parameter bestimmt werden. Die minimale Zahl der Parameter zur Bestimmung eines einzelnen Gruppenelementes ist die *Dimension der Lieschen Gruppe.* Zum Beispiel bilden die Drehungen um einen beliebigen Winkel um eine fixierte Achse eine Liesche Gruppe. Das Produkt zweier Drehungen um die Winkel φ_1 und φ_2 ist eine Drehung um den Winkel $\varphi_1 + \varphi_2$. Diese Gruppe hat die Dimension 1, da jede Drehung durch einen Parameter — den Drehwinkel — festgelegt wird. Die volle Drehgruppe ist eine Liesche Gruppe der Dimension 3, da jede Drehung durch drei Parameter charakterisiert wird, zum Beispiel durch die Eulerschen Winkel.

Für das Einheitselement einer Lieschen Gruppe sind alle Parameter gleich Null. Die Darstellungen einer Lieschen Gruppe sind Funktionen der Parameter der Gruppe. Sind die Darstellungen $\Pi(\alpha_1, \alpha_2, \ldots)$ differenzierbare Funktionen der Parameter, dann kann man einen infinitesimalen Operator definieren. Der *infinitesimale Operator* I_l zum Parameter α_l ist die Ableitung der Darstellung $\Pi(\alpha_1, \alpha_2, \ldots)$ nach α_l an der Stelle, wo alle Parameter gleich Null sind:

$$I_l = \left[\frac{\partial \Pi}{\partial \alpha_l}\right]_{\alpha_1 = \alpha_2 = \cdots = 0}.$$

Die Zahl der infinitesimalen Parameter ist gleich der Dimension der Lieschen Gruppe.

V. *Das direkte Produkt von Darstellungen einer Gruppe.* Wie in § 20 gezeigt worden ist, bildet das System der Eigenfunktionen des Hamilton-Operators $\boldsymbol{H}$ eine Basis für die Darstellung der Gruppe g der Symmetrieoperationen, die den Operator $\boldsymbol{H}$ invariant lassen. Die Darstellungen durch die Eigenfunktionen von $\boldsymbol{H}$ zu den einzelnen Energieniveaus sind die irreduziblen Darstellungen dieser Gruppe. Man kann mit anderen Worten jeder Eigenfunktion des Operators $\boldsymbol{H}$ eine bestimmte irreduzible Darstellung der Gruppe zuordnen.

Die Funktionen ψ und φ seien die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}$ zu den irreduziblen Darstellungen Γ_ψ und Γ_φ. Das Produkt der Funktionen $\psi\varphi$ entspricht dann der Darstellung $\Gamma_{\psi\varphi}$ derselben Gruppe g, die man als das direkte Produkt von Γ_ψ und Γ_φ bezeichnet:

$$\Gamma_{\psi\varphi} = \Gamma_\psi \times \Gamma_\varphi, \tag{E.10}$$

$\times$ ist das Zeichen für das direkte Produkt.

Da die Darstellungen einer Gruppe durch Matrizen gegeben werden (zum Beispiel $\Gamma_\varphi = (\Gamma_{ik}(\varphi))$, ist das direkte Produkt von Darstellungen (E.10) das direkte Produkt der zugehörigen Matrizen (s. C, Abschnitt VI). Aus der Definition des direkten Produktes von Matrizen folgt sofort, daß der Charakter der Darstellung des direkten Produktes einfach gleich dem Produkt der Charaktere der entsprechenden Darstellungen ist, zum Beispiel

$$\chi_{\psi\varphi} = \sum_{i,k} \Gamma_{ii}(\psi)\, \Gamma_{kk}(\varphi) = \chi_\psi \chi_\varphi. \tag{E.11}$$

Die Darstellung des direkten Produktes zweier irreduzibler Darstellungen ist im allgemeinen eine reduzible Darstellung. Um diese Darstellung nach irreduziblen Darstellungen zu zerlegen, braucht man nur den Charakter dieser Darstellung in die Charaktere der irreduziblen Gruppen zu zerlegen. Dazu muß man die Formel (E.8) verwenden.

VI. *Bedingungen für das Verschwinden der Integrale über dem Produkt zweier Funktionen.* Mit Hilfe der Gruppentheorie kann man feststellen, unter welchen Bedingungen das Integral

$$\int \psi\varphi \, d\tau \tag{E.12}$$

verschwindet, ohne dieses Integral ausrechnen zu müssen. Dieses Integral ist nur dann von Null verschieden, wenn der Integrand bei allen Symmetrieoperationen der Gruppe invariant ist oder aus einer Summe von Gliedern besteht, von denen wenigstens eins invariant ist. Der Integrand hat die angegebenen Eigenschaften, wenn das direkte Produkt der Darstellungen Γ_ψ und Γ_φ, zu denen die Funktionen ψ und φ gehören, die vollkommen symmetrische Darstellung enthält. In den meisten physikalisch interessanten Fällen sind die Charaktere der Darstellungen reell. In diesen Fällen ist die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, daß das direkte Produkt $\Gamma_\psi \times \Gamma_\varphi$ die vollkommen symmetrische Darstellung A enthält, die Gleichheit der entsprechenden Darstellungen, also auch deren Charaktere. Es ist demnach

$$\int \psi\varphi \, d\tau \neq 0 \quad \text{für} \quad \Gamma_\psi = \Gamma_\varphi. \tag{E.13}$$

Aus (E.13) folgt

$$\int \psi f \varphi \, d\tau \neq 0 \quad \text{für} \quad \Gamma_\psi \Gamma_\varphi = \Gamma_f. \tag{E.14}$$

Der Hamilton-Operator $\boldsymbol{H}$ gehört zur vollständig symmetrischen Darstellung. Die Matrixelemente $\langle\psi|\boldsymbol{H}|\varphi\rangle$ sind somit nur dann von Null verschieden, wenn die Funktionen ψ und φ zu ein und derselben Darstellung gehören, d. h. für $\Gamma_\psi = \Gamma_\varphi$.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] Biberman, G. A., N. Suschkin und W. Fabrikant: Dokl. A. N. SSSR **26** (1949) 185 (russ.).

[2] Landau, L. D.: Z. Physik **45** (1927) 430.

[3] Neumann, J. v.: Göttinger Nachr. (1927) 246.

[4] Blochinzew, D. I.: J. Physics (Moskau) **2** (1940) 71; Terlezki, J. P.: J. eksp. teor. Fiz. **7** (1937) 1290 (russ.).

[5] Ландау, Л. Д., и Е. М. Лифшиц: Механика. Москва—Ленинград 1958 (Dtsch. Übers.: L. D. Landau und E. M. Lifschiz: Lehrbuch der theoretischen Physik, Band 1, Mechanik. Berlin 1964).

[6] Sokolow, A. A., R. M. Muradjan und W. M. Arutjunjan: Vestn. Mosk. Univ. **4** (1959) 61; **6** (1959) 64 (russ.).

[7] Dirac, P. A.: Die Prinzipien der Quantenmechanik. Oxford 1960.

[8] Bateman, H.: Higher Transcendental Functions, Band II, S. 22. New York-Toronto-London 1953.

[9] Condon, E. U., und G. H. Shortley: The Theory of Atomic Spectra. Cambridge 1935.

[10] Wigner, E.: Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Atomspektren. Braunschweig 1931.

[11] Любарский, Г.: Теория групп и ее применения в физике. Москва—Ленинград 1957 (Dtsch. Übers.: G. J. Ljubarski: Anwendungen der Gruppentheorie in der Physik. Berlin 1962).

[12] Racah, G.: Physic. Rev. **61** (1942) 186; **62** (1942) 438; **63** (1943) 367.

[13] Biedenharn, L. C., J. M. Blatt und M. E. Rose: Rev. mod. Physics **24** (1952) 249.

[14] Edmonds, A. R. E.: CERN 55—26 (1955) Genf; Angular Momentum in Quantum Mechanics. New York 1957.

[15] Klein, O.: Z. Physik **37** (1926) 895.

[16] Fock, V.: Z. Physik **38** (1926) 242; **39** (1926) 226.

[17] Gordon, W.: Z. Physik **40** (1926) 117.

[18] Feshbach, H., und F. Villars: Rev. mod. Physics **30** (1958) 24.

[19] Watson, G. N.: A Treatise on the Theory of Bessel Functions. Cambridge 1922.

[20] Newton, T. D., und E. P. Wigner: Rev. mod. Physics **21** (1949) 400.

[21] Iwanenko, D. D., und G. E. Pustowalow: Usp. fiz. Nauk **61** (1957) 27 (russ.); Pustowalow, G. E.: J. eksp. teor. Fiz. **27** (1954) 758; **32** (1957) 1519; **36** (1959) 1806 (russ.).

[22] Foldy, L. L., und S. A. Wouthuysen: Physic. Rev. **78** (1958) 29.

[23] Pauli, W.: Die allgemeinen Prinzipien der Wellenmechanik, in: Handbuch der Physik, Band 5, 1. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958.

[24] Caianiello, E. R., und S. Fubini: Nuovo Cimento **9** (1952) 1218; Polowin, R.: J. eksp. teor. Fiz. **31** (1956) 449 (russ.).

[25] Darwin, C. G.: Proc. Roy. Soc. **118 A** (1928) 634.

[26] Ахиезер, А. И., и В. Б. Берестецкий: Квантовая электродинамика. Москва-Ленинград 1959 (Dtsch. Übers.: A. I. Achieser und W. B. Berestezki: Quantenelektrodynamik. Leipzig 1962).

[27] Боголюбов, Н. Н., и Д. В. Ширков: Введение в теорию квантованных полей (N. N. BOGOLJUBOW und D. W. SCHIRKOW: Einführung in die Theorie der Quantenfelder). Moskau 1957.
[28] SALAM, A.: Nuovo Cimento **5** (1957) 299.
[29] LANDAU, L. D.: J. eksp. teor. Fiz. **32** (1957) 407 (russ.).
[30] LEE, T. D., und C. N. YANG: Physic. Rev. **105** (1957) 1671.
[31] MAJORANA, E.: Nuovo Cimento **14** (1937) 171.
[32] FURRY, W.: Physic. Rev. **54** (1938) 56.
[33] GOLDHABER, M., L. GRODZINS und A. W. SUNYAR: Physic. Rev. **109** (1958) 1015.
[34] LAMB, W. E., und R. C. RETHERFORD: Physic. Rev. **72** (1947) 241; **81** (1951) 222; **86** (1952) 1014; Usp. fiz. Nauk **51** (1953) 115 (russ.).
[35] SALPETER, E. E.: Physic. Rev. **89** (1953) 92.
[36] YENNE, D. R., D. G. RAVENHALL und R. H. WILSON: Physic. Rev. **95** (1954) 500.
[37] BETHE, H. A., und E. E. SALPETER: Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Systems, in: Handbuch der Physik, Band 35. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958.
[38] DYSON, F. J.: Physic. Rev. **75** (1949) 486.
[39] KINOSHITA, T.: Progr. theoret. Physics **5** (1950) 473.
[40] WEISSKOPF, V., und E. WIGNER: Z. Physik **63** (1930) 54; **65** (1930) 18.
[41] KURTSCHATOW, B. W., N. W. KURTSCHATOW, L. W. MYSSOWSKI und L. I. RUSSINOW: C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS **20** (1935) 120 (russ.);
Курчатов, Н. В., и Л. И. Русинов: Юбилейный сборник АН СССР (KURTSCHATOW, N. W., und L. I. RUSSINOW: Jubiläumssammelband der Akad. d. Wiss. d. UdSSR), Teil I, S. 258. Moskau 1947.
[42] MANDELSTAM, L. I., und I. E. TAMM: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. fiz. **9** (1945) 122 (russ.).
[43] FOCK, V. A., und S. N. KRYLOW: J. eksp. teor. Fiz. **17** (1947) 93 (russ.).
[44] HEITLER, W.: The Quantum Theory of Radiation. Oxford 1936.
[45] STOBBE, M.: Ann. Physik **7** (1930) 661.
[46] HULME, H.: Proc. Roy. Soc. **A 138** (1932) 643; DANCOFF, S., und MORRISON: Physic. Rev. **55** (1939) 122; BERESTEZKI, W. B.: J. eksp. teor. Fiz. **17** (1947) 12 (russ.). DAWYDOW, A. S.: J. eksp. teor. Fiz. **10** (1940) 862 (russ.); TRALLI, N., und G. GOERTZEL: Physic. Rev. **83** (1951) 399.
[47] Давыдов, А. С.: Теория атомного ядра. Москва-Ленинград 1958 (Dtsch. Übers.: A. S. DAWYDOW: Theorie des Atomkerns. Berlin 1963).
[48] FEYNMAN, R. P.: Physic. Rev. **76** (1949) 749; **76** (1949) 769.
[49] Ландау, Л. Д., и Е. М. Лифшиц: Теория поля. Москва-Ленинград 1960 (Dtsch. Übers.: L. D. LANDAU und E. M. LIFSCHIZ: Lehrbuch der theoretischen Physik, Band 2, Klassische Feldtheorie. Berlin 1964).
[50] HYLLERAAS, E. A.: Z. Physik **54** (1929) 347; **65** (1930) 209; **60** (1930) 624.
[51] HARTREE, D. R.: Proc. Cambridge philos. Soc. **24** (1928) 111.
[52] FOCK, V.: Z. Physik **61** (1930) 126; **62** (1930) 795.
[53] GOMBÁS, P.: Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik, Phys. Reihe, 2. Basel 1950.
[54] FOCK, V., und M. PETRASCHEN: Physik. Z. Sowjetunion **6** (1934) 368; **8** (1935) 359.
[55] THOMAS, L. H.: Proc. Cambridge philos. Soc. **23** (1926) 542.
[56] FERMI, E. R.: Atti Accad. naz. Lincei **6** (1927) 602.
[57] GOMBÁS, P.: Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen. Wien 1949.
[58] MARCH, N. H.: Advances in Physics **6** (1957) 21, 1.
[59] BUSH, V., und S. H. CALDWELL: Physic. Rev. **38** (1931) 1898.
[60] SOMMERFELD, A.: Z. Physik **78** (1932) 285.
[61] HARTREE, D. R., und W. HARTREE: Proc. Roy. Soc. **A 149** (1935) 210.
[62] FERMI, E., und E. AMALDI: Mem. Accad. d'Italia **6** (1934) 117.
[63] DIRAC, P. A. M.: Proc. Cambridge philos. Soc. **26** (1930) 376.

[64] JENSEN, H.: Z. Physik **101** (1936) 141.
[65] BRUDNER, H. J., und S. BOROWITZ: Physic. Rev. **120** (1960) 2053.
[66] HUND, F.: Z. Physik **33** (1925) 345.
[67] Строение атомного ядра. Под ред. А. С. Давыдова (Bau des Atomkerns. Unter der Red. v. A. S. DAWYDOW). Moskau 1959.
[68] WILLIAMS, P.: Proc. Roy. Soc. **A 128** (1930) 459.
[69] LIPPMANN, B. A., und J. SCHWINGER: Physic. Rev. **79** (1950) 469.
[70] PANOFSKY, W. K. H., R. L. ADMODT und J. HALLEY: Physic. Rev. **81** (1951) 565.
[71] BREIT, C., und H. BETHE: Physic. Rev. **93** (1954) 888.
[72] VAN KAMPEN, N. G.: Physic. Rev. **89** (1953) 1072; **91** (1953) 1267; KHURI, N. N.: Physic. Rev. **107** (1957) 1148; WONG, D. Y.: Physic. Rev. **107** (1957) 302; LEE, B. W.: Physic. Rev. **112** (1958) 2123.
[73] FERMI, E.: Ric. sci. **1** (1936) 13.
[74] WEINSTOCK, R. W.: Physic. Rev. **65** (1944) 1.
[75] BORN, M., und J. R. OPPENHEIMER: Ann. Physik **84** (1927) 457.
[76] HEITLER, W., und F. LONDON: Z. Physik **44** (1927) 455.
[77] WANG, S. C.: Physic. Rev. **31** (1928) 579.
[78] JAMES, H. M., und A. S. COOLIDGE: J. chem. Physics **1** (1933) 825; **3** (1935) 129.
[79] SUGIURA, Y.: Z. Physik **45** (1927) 484.
[80] EYRING, H., J. WALTER und G. E. KIMBALL: Quantum Chemistry. New York 1944.
[81] Ландау, Л. Д., и Е. М. Лифшиц: Квантовая механика. Москва-Ленинград 1948 (Dtsch. Übers.: L. D. LANDAU und E. M. LIFSCHIZ: Lehrbuch der theoretischen Physik, Band 3, Quantenmechanik. Berlin 1965).
[82] KRONIG, R.: Z. Physik **50** (1928) 347.
[83] VAN VLECK, J. H.: Physic. Rev. **33** (1929) 467; **37** (1929) 733.
[84] MULLIKEN, R. S., und A. CHRISTY: Physic. Rev. **38** (1931) 87.
[85] FRANCK, J.: Trans. Faraday Soc. **21** (1925) 536; CONDON, E. U.: Physic. Rev. **28** (1926) 1182; **32** (1928) 858.
[86] HERZBERG, G.: Z. Physik **57** (1930) 601.
[87] HUTCHISSON, E.: Physic. Rev. **36** (1930) 410.
[88] MANNEBACK, C.: Physica **17** (1951) 1001; **20** (1954) 497.
[89] TA YOU-WU: Proc. physic. Soc. **A 65** (1952) 965; FRASER, P., und W. JARMAIN: Proc. physic. Soc. **A 66** (1953) 1145; **A 66** (1953) 1153; FRASER, P.: Proc. physic. Soc. **A 67** (1954) 639.
[90] KOLESNIKOW, W. N., und L. W. LESKOW: Usp. fiz. Nauk **65** (1958) 3 (russ.).
[91] EISENSCHITZ, E., und F. LONDON: Z. Physik **60** (1930) 491.
[92] BLOCH, F.: Z. Physik **52** (1928) 555.
[93] HEISENBERG, W.: Ann. Physik **10** (1931) 883.
[94] LIFSCHIZ, I. M., und M. I. KAGANOW: Usp. fiz. Nauk **69** (1959) 419 (russ.).
[95] PEKAR, S. I.: J. eksp. teor. Fiz. **16** (1946) 933 (russ.).
[96] FRENKEL, J. I.: Z. Physik **49** (1928) 31.
[97] HEISENBERG, W.: Z. Physik **49** (1928) 619.
[98] Блох, Ф.: Молекулярная теория ферромагнетизма (F. BLOCH: Molekulartheorie des Ferromagnetismus). Moskau 1934; ACHIESER, A. I.: J. Physics [Moskau] **10** (1946) 217; ACHIESER, A. I., W. G. BARJACHTAR und M. I. KAGANOW: Usp. fiz. Nauk **71** (1960) 533 (russ.); VAN KRANENDONK, J., J. H. VAN VLECK: Rev. mod. Physics **30** (1958) 1.
[99] FRENKEL, J. I.: Physic. Rev. **37** (1931) 17; **37** (1931) 1276; J. eksp. teor. Fiz. **6** (1936) 647 (russ.).
[100] PEIERLS, R.: Ann. Physik **13** (1932) 905.
[101] DAWYDOW, A. S.: J. eksp. teor. Fiz. **18** (1948) 210 (russ.); Теория поглощения света в молекулярных кристаллах (Theorie der Lichtabsorption in Molekülkristallen). Kiew 1951.

[102] Dawydow, A. S.: Tr. fiz. Inst. A. N. USSR, H. 3 (1952) 36 (russ.); Dawydow A. S., und E. I. Raschba: Ukrain. fiz. J., Bd. II (1957) 226 (russ.); Dawydow, A. S., und A. F. Lubtschenko: J. eksp. teor. Fiz. **35** (1958) 1499 (russ.).

[103] Tanaka, J.: Progr. theoret. Physics, Suppl. **12** (1959) 183; MacClure, D.: Usp. fiz. Nauk **74** (1961) 87 (russ.).

[104] Jordan, P., und W. Pauli: Z. Physik **47** (1928) 151.

[105] Gupta, S. N.: Proc. physic. Soc. **A 63** (1950) 681.

[106] Bleuler, K.: Helv. physica Acta **23** (1950) 567.

[107] Стернберг, М.: Радиоспектроскопия (M. Sternberg: Radiospektroskopie). Moskau 1956.

[108] Bassow, N. G., und A. M. Prochorow: J. eksp. teor. Fiz. **27** (1954) 431 (russ.); Dokl. A. N. SSSR **101** (1955) **47** (russ.); Discuss. Faraday Soc. **19** (1955) 99; J. eksp. teor. Fiz. **30** (1956) 560 (russ.).

[109] Gordon, J. P., H. J. Zeiger und C. H. Townes: Physic. Rev. **95** (1954) 282; **99** (1955) 1264.

[110] Bassow, N. G., und A. M. Prochorow: Usp. fiz. Nauk **57** (1955) 485 (russ.); Bassow, N. G., O. N. Krochin und J. M. Popow: Usp. fiz. Nauk **72** (1960) 161; **75** (1961) 3 (russ.).

[111] Fain, W. M.: Usp. fiz. Nauk **64** (1958) 273 (russ.); Singer, J. R.: Masers. New York 1959.

[112] Fock, V.: Z. Physik **75** (1932) 622; Работы по квантовой теории поля (Arbeiten zur Quantentheorie des Feldes), S. 25. Leningrad 1957.

[113] Боголюбов, Н. Н.: Лекції з квантової статистики (N. N. Bogoljubow: Vorlesungen über Quantenstatistik). Kiew 1949.

[114] Landau, L. D.: J. eksp. teor. Fiz. **11** (1941) 592; **14** (1944) 112 (russ.); Lifschiz, E. M.: Usp. fiz. Nauk **34** (1948) 512 (russ.).

[115] Bogoljubow, N. N.: J. Physics [Moskau] **9** (1947) 23; Vestn. Mosk. Univ. **7** (1947) 43 (russ.).

[116] Jordan, P., und E. Wigner: Z. Physik **47** (1928) 631.

[117] Cooper, L. N.: Physic. Rev. **104** (1956) 1189; Bardeen, J., L. N. Cooper und J. R. Schrieffer: Physic. Rev. **106** (1957) 162; **108** (1957) 1175.

[118] Bogoljubow, N. N.: J. eksp. teor. Fiz. **34** (1958) 58 (russ.); Nuovo Cimento **7** (1958) 794.

[119] Fröhlich, H.: Physic. Rev. **79** (1950) 854.

[120] Fröhlich, H.: Proc. Roy. Soc. **A 215** (1952) 291.

[121] Боголюбов, Н. Н., В. В. Толмачев и Д. В. Ширков: Новый метод в теории сверхпроводимости (N. N. Bogoljubow, W. W. Tolmatschew und D. W. Schirkow: Neue Methode in der Theorie der Supraleitfähigkeit). Moskau 1958.

[122] Markow, A. M.: Nuovo Cimento, Suppl. **4** (1956) 760.

[123] Wick, G. C.: Physic. Rev. **96** (1954) 1124.

[124] Sobolew, S. L.: Mat. Sbornik **1** (1936), (43), 39 (russ.).

[125] Halperin, I., und L. Schwartz: Introduction to the Theory of Distributions. Toronto 1952.

[126] Смирнов, В. И.: Курс высшей математики, т. 3, ч. 2. Москва-Ленинград 1950 (Dtsch. Übers.: W. I. Smirnow: Lehrgang der höheren Mathematik, Teil III/2. Berlin 1964); Whittacker, E. T., und G. N. Watson: A Course of Modern Analysis, 4. Aufl. 1927. Nachdr. Cambridge 1962; Gray, A., G. B. Mathews und T. M. MacRobert: A Treatise on Bessel Functions and their Applications to Physics, 2nd ed. London 1922;
Ландау, Л. Д., и Е. М. Лифшиц: Квантовая механика. Москва-Ленинград 1948 (Dtsch. Übers.: L. D. Landau und E. M. Lifschiz: Lehrbuch der theoretischen Physik, Band 3, Quantenmechanik. Berlin 1965).

[127] Lehmann, H., K. Symanzik, W. Zimmermann: Nuovo Cimento **1** (1955) 205; **6** (1957) 319.

Der Herausgeber empfiehlt zur Ergänzung obigen Literaturverzeichnisses noch folgende Werke in deutscher Sprache:

Sommerfeld, A.: Atombau und Spektrallinien. Braunschweig 1951.

Heisenberg, W.: Die Physikalischen Prinzipien der Quantentheorie. Mannheim 1958.

Hund, F.: Einführung in die Theoretische Physik. Band 3. Stuttgart 1956.

— Theorie des Aufbaus der Materie. Stuttgart 1961.

— Materie als Feld. Berlin 1954.

Laue, M. v.: Materiewellen und ihre Interferenzen. Leipzig 1944.

Ludwig, G.: Die Grundlagen der Quantenmechanik. Berlin 1954.

Macke, W.: Quanten. Leipzig 1959.

Blochinzew, D. I.: Grundlagen der Quantenmechanik. 4. Aufl. Berlin 1963 (Ü. a. d. Russ.).

Sokolow, A. A., J. M. Loskutow und J. M. Ternow: Quantenmechanik. Berlin 1964 (Ü. a. d. Russ.).

Hertz, G.: Lehrbuch der Kernphysik, Band II. Leipzig 1960.

Hartmann, H.: Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage. Berlin 1954.

Kahan, T.: Quantentheorie. Berlin 1963 (Ü. a. d. Fr.).

Margenau, H., und G. M. Murphy: Die Mathematik für Physik und Chemie. Leipzig und Frankfurt a. M. 1964/66 (Ü. a. d. Am.).

SACHVERZEICHNIS

